

Repetitorium

und

Examinatorium der Chemie

von

A. Michaelis.

Zweites Bändchen.

Organische Chemie.

Tübingen, 1850.

Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung.

(Laupp & Siebeck.)

Nepetiform

und

Examinatorium der Chemie

I. Allgemeines Teil

A. Michell

Organische Chemie

Tübingen, 1850.

Druck von H. Laupp jr.

I n h a l t.

I. Allgemeiner Theil.

	Seite
Definition organischer Materie und Eigenschaften derselben . . .	1
Elementaranalyse	2
Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs	3
Entdeckung und Bestimmung des Stickstoffs	4
Bestimmung des Phosphor, Schwefel, der anorganischen Ver- bindungen überhaupt	6
Constitution organischer Verbindungen	7
Atomgewicht und Formel der organischen Körper	10
Zersetzungsweisen der organischen Materie:	
1) bei abgehaltener Luft	10
2) bei Zutritt der Luft	12
3) durch starke organische Säuren	12
4) durch starke Alkalien	13
5) durch Chlor und ähnliche Stoffe	13
6) durch Gährung	14
Fäulniss. Verwesung. Vermoderung	16
Reduktion der organischen Materie	17
Isomerie, Polymerie, Metamerie	17

II. Specieller Theil.

Cyan und seine Verbindungen	18
Paracyan	19
Cyanwasserstoff	20
Chlorcyan	21
Chlorcyanwasserstoff	21
Einfache Cyanmetalle	24
Metallcyan-Wasserstoffsäuren und ihre Verbindungen mit Metallen	25
Cyaneisenradikale	26
Sauerstoffsäuren des Cyan und ihre Salze	30
Cyansäure	31
Cyansaure Salze	31

	Seite
Knallsäure	31
Knallsaure Salze, Cyanürsäure, cyanürsaure Salze, Cyamelid	32
Fragen über Cyan	33
Amidogen, Imidogen, Nitril und ihre Verbindungen	35
Oxamid	38
Asparagin	39
Organische Basen, Alkaloide	40
Alkaloide mit deutlich alkalischer Reaktion	44
Flüchtige: Coniin. Nikotin	44
Nicht flüchtige: Morphinum	45
Codein	46
Strychnin	46
Brucin	47
Veratrin	48
Chinin, Cinchonin und Aricin	49
Kreatin, Kreatinin und Sarkosin	50
Künstliche Alkaloide: Anilin, Leukolin	51
Thiosinamin	51
Alkaloide, welche noch Salze bilden, aber keine alkalische Reaktion zeigen:	
Narkotin. Emetin. Piperin. Kaffein	52
Therbromin. Glycocoll. Leucin. Xantoxyd. Cystin	53
Taurin	54
Fragen über Alkaloide	54
Indifferente, krystallisirbare Stoffe	56
Harnstoff	56
Amygdalin	57
Santonin. Salicin	58
Phloridzin. Cetrarin	59
Aeskulin. Antiarin. Pikrotoxin. Mannit	60
Glycirrhizin	61
Fragen über die indifferenten Stoffe	61
Indifferente, stickstofffreie Körper, Kohlenhydrate	63
Amorphe Kohlenhydrate, Pflanzenschleime und Gummiarten	64
Amylum	65
Inulin	66
Lichenin	67
Dextrin	67
Krystallisirte Kohlenhydrate, Zuckerarten	67
Organisirtes Kohlenhydrat, Zellulose	71
Fragen über Kohlenhydrate	73
Pektinkörper	76
Alkohole und ihre Ableitungen	76
Bereitung der alkoholischen Getränke	79
Diastase	80
Aethyloxyd, Aether	80

	Seite
Kritik der Aethertheorie	83
Produkte, welche bei der Aetherbereitung auftreten. Schwefelsaures Weinöl. Aetheröl, Aetherin	83
Neutrale Aethersalze und Aethylhaloidverbindungen	84
Essigsäure	87
Verbindungen der Essigsäure	88
Methylalkohol, Methyläther	90
Ameisensäure	91
Chloroform	92
Amylalkohol, Fuselöl	92
Cetylalkohol	93
Anhang zu den Alkoholen	93
Fragen über Alkohole	94
Kakodyl	97
Fette und ähnliche Körper	98
Darstellung der Fette, Fettsäuren, Fettbasis, fettsauren Salze (Seifen)	99
Fettsäuren	100
Fettbasen	103
Fettsaure Salze	104
Unächte Fette, in denen keine Fettsäure nachzuweisen ist	106
Cholestearin	106
Zersetzungsprodukte der Fette (Acrolein)	106
Fragen über Fette	107
Proteinkörper	109
Eiweiss	110
Casein, Fibrin	111
Kleber	112
Ansichten über die Constitution der Proteinstoffe nach Mulder und Liebig	113
Chitin	115
Fragen über Proteinkörper	116
Leimsubstanzen	118
Chondrin	119
Glutin	120
Fibroin	120
Extraktivstoffe	122
Gerbstoffe und verwandte Körper	122
Humuskörper	124
Fragen über Humuskörper	126
Farbstoffe	127
Stickstofffreie: Carminsäure	130
Saflor. Polychroit. Sandelroth. Fernambuck und Brasilienholz. Krapproth	131
Saftgrün, Curcuma, Orleans, Kampechenholz	132
Chlorophyll, Erythrophyll	133

	Seite
Quaternäre Farbstoffe, Ammoniak-Paarlinge	133
Orseille, Lackmuss	134
Stickstoffhaltige Farbstoffe	134
Indigo	134
Blutroth (Hämatosine)	136
Harnroth, Gallenfarbstoff	137
Fragen über Farbstoffe	138
Aetherische Oele	140
Verfälschungen derselben	142
Einfache Kohlenwassertoffe (Terpentinöl)	143
Ternäre (Kamphor, Cantharidin)	144
Fermentole	145
Ternäre ätherische Oele mit Radikal (Bittermandelöl)	145
Benzoësäure	147
Schwefelhaltige ätherische Oele	147
Produkte der trockenen Destillation, die sich den ätherischen Oelen anreihen (Kreosot und Eupion)	149
Harze	150
Kautschuckkörper	152
Fragen über ätherische Oele, Harze und Kautschuckkörper	153
Organische Säuren	157
Ternäre: (Kleesäure	159
Bernstein-, Zucker-, Schleimsäure	160
Milchsäure-, Aepfel-, Weinsteinsäure	161
Weinsteinsäure Salze	162
Citron-, Mekonsäure)	163
Quaternäre: (Harnsäure	164
Hippursäure)	165
Fragen über organische Säuren	165
Blut	168
Untersuchung des Harns	172
Die Galle	173

I. Allgemeiner Theil.

Organische Körper.

Der Begriff „organische Materie“ lässt sich schwer, vielleicht gar nicht bestimmt abgrenzen, weil zwischen den organischen und unorganischen Stoffen so mannigfache Mittelglieder stehen, welche mit gleichem Rechte beiden Kategorien zugetheilt werden können, sowie es auch in der That unmöglich ist, einen organischen Chemismus von einem anorganischen zu unterscheiden. Man hat oft versucht, diese Begriffe zu definiren, und namentlich den organischen Chemismus als einen solchen angesehen, welcher den Gesetzen zweier Potenzen, der Lebenskraft und der Affinität, folgt, im Gegensatz zu dem anorganischen, welcher nur der Affinität unterworfen ist. In Folge dieser Anschauung verstand man unter organischer Materie diejenige, welche unter dem Einflusse des organischen Chemismus sich bildet. Allein diese Betrachtungsweise entbehrt aller positiven Grundlage, da sie sich auf Begriffe stützt, die vielleicht früher oder später fallen müssen, auf Begriffe, die jetzt nur als Ausläufer unseres beschränkten Gesichtsfeldes erscheinen und die in demselben Maasse unhaltbar sein werden, als dieses sich erweitert.

Man thut daher wohl, dem heutigen Standpunkte der Chemie Rechnung zu tragen und die Definition des Begriffs „organische Materie“ einer spätern, reifern Zeit zu überlassen.

Eigenschaften der organischen Materie.

Sehen wir ab von den eben berührten Streitfragen und den mit ihnen verwachsenen Mittelstufen, die unter den chemischen Körpern noch keine bestimmte Stelle eingenommen haben, so

wird man die gemeinsamen Eigenschaften der in diesem Buche abgehandelten Stoffe folgendermassen feststellen können.

1) Alle organischen Stoffe bestehen mindestens aus zwei Elementen, dem Kohlenstoff und Wasserstoff. Zu diesen kommen bei den complicirteren Verbindungen der Sauerstoff, Stickstoff, selten noch der Schwefel, Phosphor, Arsen, Eisen, Mangan und Kupfer. Ob die Aschenbestandtheile, welche alle organisirten organischen Körper liefern, in manchen Fällen als zu ihrer Constitution wesentlich angesehen werden müssen, ist nicht zu entscheiden.

2) Alle organischen Verbindungen werden durch höhere Temperaturgrade (über 300°C) in ihre näheren Bestandtheile, oft in die einzelnen Elemente zerlegt.

3) Die organischen Verbindungen, mögen sie sauerstofffrei sein, oder schon solchen zum Theil enthalten, sind fähig, Sauerstoff unter Einwirkung höherer Temperaturgrade aufzunehmen, also zu verbrennen. Bei der Verbrennung werden, mit Ausnahme des Stickstoffs (weil er sich nicht direkt mit Sauerstoff verbindet), alle Elemente oxydirt.

4) Die organischen Stoffe sind entweder Produkte des Lebensprocesses selbst, oder sie sind aus diesen entstanden. (Dieser Satz erleidet einige Ausnahmen, da es möglich ist, einige Verbindungen von entschieden organischer Natur aus rein anorganischen Bestandtheilen darzustellen, z. B. Harnstoff.)

Elementaranalyse.

Die Analyse der organischen Körper beruht auf der Untersuchung der Verbrennungsprodukte, welche sie liefern. Verbrennt man eine organische Materie in Sauerstoff, so wird aus ihrem Kohlenstoff Kohlensäure, aus dem Wasserstoff Wasser gebildet. Der Stickstoff, welcher keine Neigung hat, sich direkt mit Sauerstoff zu verbinden, wird als Gas frei und der Sauerstoff, welchen die Verbindung vor der Verbrennung schon besass, findet sich in der Kohlensäure und dem Wasser, indem er zu der Oxydation der andern Elemente verwandt wurde.

Die qualitative Untersuchung auf Kohlenstoff und

Wasserstoff kann keine Schwierigkeiten haben, da die Kohlensäure und Wasser, welche bei der Verbrennung entstehen, leicht an ihren bekannten Eigenschaften zu erkennen sind. Der Stickstoff liesse sich schon als freiwerdendes Gas entdecken, doch ist für seine Ausmittlung ein besonderes Verfahren gebräuchlich. — Die Prüfung auf Sauerstoff wird nicht direkt angenommen; auf seine Anwesenheit wird aus dem Verlust geschlossen, welchen man bei der quantitativen Untersuchung erhält.

1) *Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.*

Um diese beiden Elemente in einem organischen Körper zu bestimmen, nimmt man eine gewogene Menge desselben, wobei wohl Acht zu geben ist, dass sie zuvor vollkommen getrocknet wurde (b. 100° C.), und mischt sie mit einer Substanz, die in der Hitze nach und nach Sauerstoff abgibt. Am besten eignet sich hiezu das Kupferoxyd, welches nach Abgabe seines Sauerstoffs als metallisches Kupfer zurückbleibt.

Die Mischung, welche aus Kupferoxyd und zu untersuchender Substanz besteht, wird in ein schwer schmelzbares Glasrohr gefüllt, dessen eines Ende in eine Spitze ausgezogen ist, während an die offene Seite mit Hülfe eines Korks eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre angefügt wird. Die Chlorcalciumröhre steht wiederum mit einer anderen Ableitungsröhre in Verbindung, welche in einen mit Kalilauge gefüllten Apparat mündet. Die Verbrennungsröhre selbst wird in einen eigends vorgerichteten Ofen gelegt, so dass ihr Ausführungsgang und ihr hinteres spitziges Ende ausserhalb des später anzuwendenden Kohlenfeuers liegen. In der Spitze befindet sich ein wenig chloresaurer Kali, welches durch Kupferoxyd abgeschlossen ist und am Ende der Verbrennung zur Entwicklung von freiem Sauerstoff dient, damit der Process recht vollständig vor sich geht.

Die Chlorcalciumröhre besitzt nach einer vorgenommenen Wägung ein bestimmtes Gewicht und dient dazu, die Dämpfe des Wassers, die aus dem verbrannten Wasserstoff entstehen, aufzufangen. Man wägt es am Ende der Verbrennung wieder und findet aus der Gewichtszunahme die aufgenommene Wassermenge, aus welcher der Wasserstoff der Verbindung gefunden wird.

Der Kaliapparat stellt gewöhnlich eine Reihe von drei aneinandergelötheten Glaskugeln dar, die an jedem Ende in eine nach oben gebogene feine Röhre endigen. Die Kugeln werden mit Kalilauge gefüllt und der so vorgerichtete Apparat gewogen, bevor er an die Chlorcalciumröhre gefügt wird. Durch die Kalilauge müssen die bei der Verbrennung sich entwickelnden Gasblasen hindurchgetrieben werden, wobei die Kohlensäure von der Lauge absorbiert wird, während der Stickstoff an dem offenen Ende entweicht. Nach vollendetem Process wird der Apparat wieder gewogen. Seine Gewichtszunahme giebt die absorbirte Kohlensäuremenge an, aus der der Kohlenstoffgehalt der Verbindung berechnet wird.

Dies wäre der Gang bei der Untersuchung eines Kohlenwasserstoffs. Enthält die Verbindung auch Sauerstoff, so erfährt man das Gewicht desselben dadurch, dass man die Summe des gefundenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs von dem Gesamtgewichte der zu untersuchenden Verbindung abzieht.

Die ausführliche Technik der eben beschriebenen Elementaranalyse, sowie die vielfachen Vorsichtsmassregeln, welche dabei zu beobachten sind, können hier der Kürze wegen nicht abgehandelt werden. Nur so viel sei hier noch bemerkt, dass bei stickstoffhaltigen Stoffen Kupferspähe am Ausführungsgange der Verbrennungsröhre angebracht sind, um etwa gebildete salpetrige Säure zu Stickgas zu reduciren, und dass bei hygroskopischen Substanzen vor Beginn des Processes mittelst der Handluftpumpe sorgfältig aller Wasserdampf zu entfernen ist.

Ist die zu untersuchende Substanz eine leicht flüchtige Flüssigkeit, so wird diese in fein ausgezogenen dünnen Glasröhren in den Grund der Verbrennungsröhre gebracht und erst dann leicht erhitzt, wenn bereits vorn das Kupferoxyd in Gluth gerathen ist.

Statt des Kupferoxyds kann man sich auch des chromsauren Bleioxyds bedienen. Es hat dieses bei weitem mehr Sauerstoff, bewirkt daher die Verbrennung leichter und vollständiger, doch hat es den Nachtheil, dass es bei stärkerem Feuer mit der Glasröhre zusammenschmilzt, indem sich ein leicht schmelzbares Bleiglas bildet.

2) *Entdeckung und Bestimmung des Stickstoffs.*

Der Stickstoff einer organischen Substanz kann schon bei der

Verbrennungsanalyse gefunden werden, wenn man das Gas, welches die Kalilauge nicht absorbirt, unter einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder treten lässt. Allein dieser Weg ist sehr umständlich. Kleine Mengen von Stickgas können sogar der Beobachtung leicht entgehen, und man wählt daher zur Entdeckung und Bestimmung dieses Elementes andere Wege.

Beim Erhitzen auf einem Platinblech entwickeln die stickstoffhaltigen, nicht flüchtigen Körper einen eigenthümlichen Geruch nach verbrennendem Horn oder Federn. Diese Eigenschaft verräth schon in den meisten Fällen die Anwesenheit des Stickstoffs, wenn derselbe auch nur in geringer Menge vorhanden ist.

Empfindlicher ist eine Probe auf Stickstoff, welche darauf beruht, dass dieser sich bei Gegenwart von Alkalihydrat unter Anwendung von Hitze in Ammoniak verwandelt, welches als Gas frei wird. Die geringsten Spuren des entweichenden Ammoniaks lassen sich durch einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab leicht nachweisen. — Die Bildung des Ammoniaks ist aus der Zersetzung des Hydratwassers, welches das Alkali enthält, zu erklären, indem der Wasserstoff desselben zur Ammoniakbildung verwendet wird, während der Sauerstoff den Kohlenstoff oxydirt und die Kohlensäure im Status nascens sich mit dem Alkali verbindet. (Will und Varrentrapp.)

Diese Methode wird auch zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs verwendet. Man mischt zu diesem Zweck die zuvor gewogene organische Substanz mit einem Ueberschuss von getrocknetem Natron-Kalk (eine Mischung aus Natron- und Kalihydrat), füllt mit der Masse eine schwer schmelzbare Glasröhre und bringt dieselbe in den bei der Verbrennungsanalyse gebräuchlichen Ofen. Mit der Oeffnung der Röhre steht ein mit Salzsäure zum Theil gefülltes Gefäß in Verbindung (am besten zwei solcher Gefäße), welches durch eine in ihm befindliche Oeffnung die nicht absorbirten Gase entweichen lässt.

Nachdem man sich überzeugt hat, dass der Apparat schliesst, beginnt die Feurung anfangs vorsichtig, und wird so lange fortgesetzt, bis keine Gase mehr entwickelt werden. Die Salzsäure, die in der Vorlage sich befindet, fängt das Ammoniakgas auf und man gewinnt nach beendigter Operation durch Abdampfen der-

selben den gebildeten Salmiak. Dieser ist gewöhnlich mit empyreumatischen Stoffen gemischt, und wird daher in Wasser gelöst und filtrirt. Die klare Lösung wird sodann mit Chlorplatin versetzt, abgedampft und der rückständige Niederschlag mit Alkohol (dem etwas Aether zugesetzt ist) so lange gewaschen, bis er rein erscheint. Aus der Menge des getrockneten Niederschlags (Chlorplatin-Ammonium) berechnet man nach der bekannten Formel den Stickstoffgehalt.

Quantitäten von Stickstoff, welche nicht mehr zu wägen sind und durch die letzte Methode nicht mehr gefunden werden, zeigen sich noch, wenn man die zu untersuchende Substanz mit Kalium verpufft, das etwa gebildete Cyankalium mit Wasser auszieht und die klare Lösung mit einem Eisenoxyduloxysalz prüft. War Stickstoff vorhanden, also Cyankalium entstanden, so veranlassen die kleinsten Spuren noch eine Fällung von Berlinerblau.

3) *Bestimmung des Phosphors und Schwefels.*

Um diese Elemente zu entdecken, verpufft man die zu prüfende Substanz mit Salpeter und untersucht nach beendigtem Process auf gebildete Phosphor- und Schwefelsäure mit den bekannten Reagentien.

Bei der Prüfung auf Arsen wäre im Allgemeinen derselbe Weg einzuschlagen.

4) *Bestimmung der anorganischen Bestandtheile organisirter Verbindungen.*

Jede organisirte Verbindung, welche durch pflanzlichen oder thierischen Lebensprocess erzeugt ist, besitzt eine Quantität anorganischer Bestandtheile, die nach der vollständigen Verbrennung als Asche zurückbleiben. Ob diese Aschenbestandtheile bloß mechanisch eingemengt sind, oder ob sie nicht in vielen Fällen die Individualität der organisirten Verbindung bedingen, ist noch nicht entschieden.

Die genaue Bestimmung des Gehaltes an anorganischen Bestandtheilen, namentlich an geringen Mengen von Ammoniaksalzen u. s. w., ist sehr schwierig, oft unmöglich, weil schon bei der Zerstörung der Substanz in der Hitze manche Zersetzungen stattfinden. Versucht man die Asche durch längeres Glühen an der Luft möglichst von organischen Materien zu befreien, so wird

dadurch wiederum ein Verlust mannigfacher Art herbeigeführt, indem Kochsalz, Phosphor (aus Phosphaten) u. s. w. sich zum Theil verflüchtigen. Aus diesen Gründen ist die wahrhaft genaue Aschenanalyse noch nicht ermöglicht. Die meisten bis jetzt gebräuchlichsten Methoden stimmen darin überein, dass zur Gewinnung der Asche die Substanz zuerst in höherer Temperatur zerlegt, und sodann die Asche von beigemengter Kohle befreit wird. Dies ist durch anhaltendes Glühen an der Luft, durch Glühen unter Zusatz von etwas Salpetersäure, durch Ausziehen der Asche mit Salzsäure und Abdampfen der Lösung zu erlangen.

Die Aschenuntersuchung selbst befolgt die gewöhnlichen Wege der anorganischen Analyse.

Constitution der organischen Verbindungen.

Ueber die Constitution der organischen Verbindungen sind viele Theorien aufgestellt, die ohne Ausnahme nicht den Anforderungen genügen, die man an eine Theorie machen muss. Dies ist auch leicht erklärlich, wenn man den heutigen Standpunkt der organischen Chemie in's Auge fasst. Noch ist diese Wissenschaft zum Theil nur ein Aggregat von Thatsachen. Täglich werden sie durch neue Entdeckungen vermehrt, zu welchen aber erst seit wenigen Jahren der leitende Faden gesucht wird, von dem erst einzelne Fragmente in unsere Hand gelangt sind.

Es wäre daher unnütz, die einzelnen Theorien, denen nur noch historisches Interesse geblieben ist, hier aufzählen zu wollen, und es werden daher nur die genannt, welche sich noch jetzt eines gewissen Ansehens erfreuen.

Ursprünglich sah man die organische Materie als direkt aus den Elementen zusammengesetzt an. Lavoisier war der erste, welcher die Bestandtheile als nähere und entfernte unterschied. Die näheren sind stets wieder organische Verbindungen, aber einfachere als die ursprüngliche Substanz selbst ist; unter entfernten Bestandtheilen versteht man die Elemente (Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff etc.).

Nach der Entdeckung des Cyan entwickelte sich aus dieser Anschauungsweise eine Theorie, welche sich längere Zeit grosse Geltung verschaffte. Man sah, dass das Cyan ein aus Kohlenstoff

und Stickstoff bestehender Körper, einfachen Stoffen, wie dem Chlor und anderen, sehr ähnlich sei, und dass dieser zusammengesetzte Körper sich mit einfachen Stoffen verbinden könne, nach demselben Gesetze, wie die Elemente selbst Verbindungen eingehen. Daraus leitete man die Ansicht ab, dass alle näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen einem zusammengesetzten Körper entsprächen, der sich wie ein Element verhalte und durch Verbindung mit diesen die organischen Körper constituire. Man nannte diese zusammengesetzten organischen Grundstoffe „Radikale.“

Liebig gab in Folge dieser Theorie der organischen Chemie den Namen „Chemie der zusammengesetzten Radikale“ im Gegensatz zu der anorganischen Chemie, „Chemie der einfachen Radikale.“

Diese Theorie hat den Nutzen gehabt, durch zweckmässige Gruppierung einige Ordnung in die organische Chemie gebracht zu haben, sie durchzuführen scheint aber nicht möglich zu sein, da erst jetzt nur drei Radikale isolirt dargestellt sind. Alle übrigen bis jetzt angenommenen Radikale sind noch hypothetisch.

In Betreff der Nomenclatur der Radikale ist zu bemerken, dass die aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden mit der Endung *-yl* (Aethyl), die aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzten mit *-an* (Cyan), die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffhaltigen mit *-en* (Camphen) bezeichnet werden.

Man sah bald, dass die Radikaltheorie einer Erweiterung bedürfe, wenn sie die Processe genügend erklären sollte. Namentlich war es das Verhalten der organischen Körper zu Chlor und ähnlichen Stoffen, welche eine Veränderung der Theorie verlangten. Man fand nämlich, dass in manchen angenommenen Radikalen das Chlor den Wasserstoff zum Theil oder auch ganz vertreten kann, ohne dass der chemische Charakter der Verbindung wesentlich geändert wird. So wird zum Beispiel aus der Essigsäure durch Einleiten von Chlorgas zuletzt aller Wasserstoff entfernt und durch eine gleiche Anzahl von Chloratomen ersetzt, wobei die Verbindung einen sehr ähnlichen Geschmack, Geruch, Farbe und chemischen Charakter beibehält. — Ebenso tritt für ein ausgetretenes Wasserstoffatom zuweilen ein Atom untersalpetriger Säure ein (in den Nitronverbindungen), wobei der Charakter der Verbindung scheinbar unverändert bleibt. Es war daher auch

nöthig, anzunehmen, dass selbst Verbindungen ein Element vertreten könnten. Allein dergleichen Annahmen sind im Allgemeinen nicht durchzuführen und ihre Nothwendigkeit ist der Grund gewesen, dass die Radikal- und Substitutionstheorie nicht weiter angewandt werden, als zur Erklärung von Einzelfällen und Gruppenerscheinungen.

Ein noch ungünstigeres Resultat hat die sogenannte Kerntheorie gehabt. Nach dieser sollen aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Stammkerne existiren, die durch mannigfache Verbindungen und Substitution von Elementen verändert werden können, wodurch abgeleitete Kerne wieder entstehen. Man schreibt diesen Kernen auch bestimmte mathematische Formen zu, die durch Austreten eines Elementes eine Ecke verlieren u. s. f. Auch diese Theorie hat sehr wenig Thatsachen für sich aufzuweisen gehabt, und ihre Durchführung kann lächerlich werden.

Endlich gehört hierher noch die Lehre von den Paarlingen. Schon Berzelius hatte eine Reihe von Thatsachen gefunden, welche beweisen, dass anorganische Säuren sich mit organischen Stoffen zuweilen so verbinden, dass das Verbindungsprodukt eine entschiedene, oft starke Säure bleibt, dass aber in dieser neuen Säure die anorganische Säure mit den gewöhnlichen Reagentien nicht mehr nachzuweisen ist. So entsteht z. B. durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Zellulose die Holzschwefelsäure, in deren Lösung Barytsalze keinen Niederschlag hervorbringen.

Eine Menge von Fällen dieser Art sind nach und nach aufgefunden, in der neuern Zeit auch analoge Verhältnisse der organischen Säuren.

Die Stoffe, welche die eigenthümlichen Veränderungen der Säuren bewirken, hat man Paarlinge, die veränderten Säuren selbst gepaarte Säuren genannt.

Wenn auch bis jetzt noch nicht viele Thatsachen vorliegen, so scheint es doch, dass auch noch andere Körper dergleichen Paarungen eingehen, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass eine Reihe der sehr complicirten organischen Verbindungen Paarungen sird. Namentlich das Verhalten der Alkaloide deutet auf dieses Verhältniss, und man ist sehr geneigt, sie als gepaarte Ammoniakverbindungen anzusehen.

Das Atomgewicht der organischen Körper und ihre Formel.

Mittelst der Elementaranalyse ist die procentische Zusammensetzung der organischen Körper mit Sicherheit auszumitteln, und es ist bei gleichen Präparaten nur einer mehr oder weniger vorsichtigen Arbeit zuzuschreiben, wenn verschiedene Resultate erzielt werden. Ist die procentische Zusammensetzung erforscht, so lässt sich aus der Vergleichung der Zahlen für die einzelnen Elemente leicht die empirische Formel feststellen.

Schwieriger ist die Bildung der rationellen Formel. Um sie zu gewinnen, gilt es als Regel, eine Verbindung des fraglichen organischen Körpers mit einer andern von bekanntem Atomgewicht darzustellen und aus der Verbindung das Atomgewicht des unbekannten zu berechnen.

Ist das Atomgewicht einer organischen Säure oder Basis zu berechnen, so bindet man sie an anorganische Basen oder Säuren und findet das Atomgewicht aus den Salzen.

Bei den indifferenten Stoffen ist das Atomgewicht nur dann zu bestimmen, wenn sie Verbindungen mit anorganischen Körpern, z. B. Bleioxyd, eingehen. Oft ist es daher nicht möglich, für sie das bestimmte Atomgewicht zu erforschen.

Mit der Erforschung des Atomgewichts hängt unmittelbar die der chemischen Formel zusammen. Nach der Feststellung desselben ist die positive Anzahl der Atome jedes Elementes in der organischen Verbindung gegeben. Doch ist noch für die Aeusserlichkeit der Formel ein gewisser Spielraum vorhanden, da verschiedene Theorien eine verschiedene Gruppierung der Atome verlangen. So ist das Atomgewicht des Alkohols zu berechnen aus der bestimmten Formel $C^4H^6O^6$, welche aber nach der einen Theorie in $C^4H^5O + HO$, nach einer anderen in $C^4H^4 + 2HO$ umgewandelt wird.

Die wichtigsten Zersetzungsweisen der organischen Materie.

1) Zersetzung in höherer Temperatur bei abgehaltener Luft.

Die organischen Stoffe können in höherer Temperatur nicht bestehen, viele zersetzen sich schon über 120^0 C , die meisten zwischen $120—250^0\text{ C}$. Ueber diese Hitzegrade hinaus bestehen

nur einzelne Körper, die gewöhnlich Uebergangsformen zu den anorganischen Verbindungen sind, z. B. Cyansäure. Die flüchtigen Substanzen gehen sämmtlich unter den angegebenen Temperaturgraden fort, werden aber auch zerlegt, wenn man sie durch glühende Röhren, z. B. Porcellanröhren, leitet.

Ist die Luft während des Erhitzens abgehalten, so entweichen anfangs Wasserdämpfe, welche theils Constitutionswasser sind, zum Theil erst aus den Elementen durch Einwirkung der Hitze gebildet zu werden scheinen. Alsdann folgen weitere Zersetzungsprodukte, welche sich nach der elementaren Zusammensetzung des Körpers richten. Im Allgemeinen gilt hier die Regel, dass bei der fortschreitenden Zersetzung der ternären (Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff haltenden) Verbindungen saure, bei der quaternären (Stickstoff haltigen) alkalische Produkte vorwiegend auftreten. Die saure Reaktion der Produkte ternärer Stoffe rührt von Essigsäure und Brenzsäure her, die alkalische der quaternären von kohlensaurem Ammoniak. Hiemit ist aber keineswegs gesagt, dass die stickstoffhaltigen Stoffe keine Säuren liefern, vielmehr werden diese auch hier erzeugt, — sondern das kohlensaure Ammoniak ist in einem solchen Uebermasse vorhanden, dass es die Säuren sättigt und noch bedeutend vorwaltet. Auch Cyanverbindungen finden sich in dem Destillate der fixen quaternären Körper nicht selten. Sowohl bei den ternären als quaternären Verbindungen begleiten die genannten Zersetzungsprodukte eine Reihe brenzligter Stoffe (empyreumatische Oele) und Gase, welche meist Kohlenwasserstoffe sind, zum Theil aber auch sauerstoffhaltige, wie das Kreosot, der Holzgeist u. a.

Das Gemisch aller Zersetzungsprodukte der ternären Stoffe ist der bekannte Theer, aus dem sowohl der Holzgeist, als der Holzessig, das Kreosot und das Eupion gewonnen werden.

Das Produkt der quaternären Verbindungen, welches im Grossen bei der Bereitung der Thierkohle gewonnen wird, verwerthet man, wegen seines Gehalts an kohlensaurem Ammoniak, zur Darstellung des Salmiaks, theils auch zur Gewinnung des flüchtigen Thieröls (Ol. animale Dippelii) u. a.

Während die mannigfachen eben genannten Stoffe sich verflüchtigen, nimmt die organische Substanz, welche schon bei

beginnender Zersetzung sich dunkler färbt, nach und nach eine braune, zuletzt schwarze Farbe an und es bleibt endlich eine Kohle zurück, die (neben sehr wenig Kohlenwasserstoff) noch alle fixen anorganischen Bestandtheile enthält. Die im Grossen dargestellte Holzkohle ist der Rückstand der trocknen Destillation des Holzes, das sogenannte gebrannte Elfenbein, Knochenkohle, Thierkohle der Rückstand thierischer Reste.

Einige wichtige Verbindungen, die sich in den Produkten der trocknen Destillation finden, wie z. B. Alkaloide, werden später bei der Aufführung dieser angegeben.

2) *Zersetzung in höherer Temperatur bei Zutritt von atmosphärischer Luft oder Sauerstoff.*

Unter dieser begreift man die Elementaranalyse. Siehe diese.

3) *Zersetzung durch starke anorganische Säuren.*

Alle concentrirten anorganischen Säuren wirken auf die meisten organischen Verbindungen zerstörend ein. Der Hauptgrund ihrer Wirkungsweise liegt in der Entziehung von Wasser, welches aus den betreffenden Elementen gebildet wird. Viele, namentlich kohlenstoffreiche Körper gehen dadurch in Humus (Modersubstanzen) über.

Die Schwefel- und Phosphorsäure, vielleicht auch die Salpetersäure gehen mit organischen Substanzen eine Reihe von gepaarten Verbindungen ein, wobei jedoch die Paarlinge mehr oder weniger verändert werden. In höherer Temperatur findet aber nicht blos die Bildung solcher Verbindungen statt, sondern die Säuren wirken stark oxydirend und verwandeln die Körper, wenn sich nicht flüchtige Produkte bilden, in anorganische Gemische, wobei sich viel Kohle abscheidet und je nach der Anwendung einer der genannten Säuren phosphorige oder schweflige Säure entweicht.

Man bedient sich der Zersetzung der organischen Materie mit concentrirter Schwefelsäure häufig, wenn man beigemischte anorganische Stoffe, z. B. Metallgifte, aufsucht (Orfila).

Die Salpetersäure wirkt wesentlich verschieden von der Schwefel- und Phosphorsäure. Bei niederer Temperatur liefert sie aus vielen indifferenten Stoffen Verbindungen von Untersalpetersäure mit der Substanz, wobei ein Atom Wasserstoff austritt. Z. B. mit

Zellulose ($= C^{12}H^{10}O^{10}$) ein Produkt ($C^{12}H^9NO^4O^{16}$), so dass also für ein Atom H, welches Wasser mit einem Atom Sauerstoff der Salpetersäure bildet, ein Atom NH^4 eintritt. Derartige Verbindungen werden „Nitronverbindungen“ genannt. In höherer Temperatur erzeugt sie durch fortwährende Oxydation (unter Entweichung von Stickoxydgas) aus ternären Stoffen Säuren (Oxalsäure, Korksäure, Kamphersäure und viele andere).

Quaternäre Verbindungen werden durch Salpetersäure mannigfach verändert. Einige liefern gefärbte Säuren (Xantogensäure), deren Salze bei raschem Erhitzen leicht und heftig explodiren.

Die Salzsäure wirkt auf die organischen Substanzen sehr wenig ein, wenn sie sich nicht damit verbinden kann (z. B. mit Basen), so vermag sie dieselben nur im concentrirten Zustande unter Bildung von Humus zu zersetzen. Auf viele Stoffe wirkt sie gar nicht ein.

4) *Zersetzung durch starke Alkalien.*

Auf viele Körper wirken sie in Folge prädisponirender Verwandtschaft der Art, dass diese sich in Säuren verwandeln, namentlich findet dieses Verhältniss in der Hitze statt. So bildet sich aus Kohlenhydraten Oxalsäure (unter Entweichung von Wasserstoff), aus vielen ätherischen Oelen und Harzen eine ganze Reihe von organischen Säuren. — Fette werden dadurch verseift, d. h. es bilden sich fettsaure Alkalien, wobei sich indifferente (vielleicht schwach basische) Stoffe ausscheiden.

Aus quaternären Verbindungen entbindet jedes stärkere Alkali Ammoniak, wie schon bei der Elementaranalyse auseinandergesetzt wurde (s. Stickstoffbestimmung von Will und Varrentrapp).

Manche Zersetzungsprodukte durch Einwirkung starker Alkalien, namentlich in der Hitze, sind noch nicht genau studirt oder noch unbekannt.

5) *Zersetzung durch Chlor und ähnliche Elemente.*

Das Chlor verändert alle organischen Substanzen, sei es dass es diese zersetzt oder sich mit ihnen verbindet. Gewöhnlich wirkt das Chlor durch Entziehung des Wasserstoffs, zu dem es so grosse Verwandtschaft besitzt, und die Folge ist meistens die völlige Zersetzung des organischen Körpers, der ohne Wasserstoff nicht

bestehen kann. Hierauf beruht die ausgedehnte Anwendung des Chlors in der Bleicherei und die Wirkung der Chlorräucherungen zum Zerstören von Gerüchen, Miasmen und Contagien. Am schwächsten wirkt es auf organische Basen ein, indem sich anfangs nur Chlorverbindungen erzeugen, allein bei fortdauernder Einwirkung tritt allmähliche Zersetzung ein.

Eigenthümlich ist seine Wirkung auf einige, jedoch nur einzeln stehende, Verbindungen. Aus diesen kann das Chlor ein oder mehrere Atome Wasserstoff austreiben, indem sich eine gleiche Anzahl von Chloratomen substituiren, und die Verbindung behält ihre ursprünglichen Hauptcharaktere, sogar ihre Krystallform bei. Allein bei andauernder Einwirkung wird endlich aller Wasserstoff entfernt und es bleibt reiner Chlorkohlenstoff zurück.

6) *Zersetzung durch Gährung.*

Unter dem Ausdruck Gährung verstehen wir die Zersetzung einer complicirten Verbindung in nähere Bestandtheile, hervorgerufen durch blosse Gegenwart eines anderen Körpers, der selbst keinen Theil an der Zersetzung der complicirten Verbindung hat und welcher zugleich sich mit keinem Produkt der Gährung verbindet. Auch rechnet man hierhin die blosse moleculare Umsetzung eines Stoffs bei Gegenwart sogenannter Gährungserreger.

Der Name „Gährung“ rührt von der Gährung des Zuckers her, dessen Lösung bei dem Zerfall in Alkohol und Kohlensäure mit dem Entweichen des Gases aufschäumt. Zur Zeit der Jatrochemie wurde er auf eine Menge stürmischer Krankheitsprocesse angewandt und hielt sich in der verschiedensten Bedeutung bis fast auf die neuste Zeit in der Pathologie als ein willkommener Ausdruck für Processe, die man nicht erklären konnte. Dieser Vorliebe für solche Deckmäntel unserer Unwissenheit ist es auch wohl zuzuschreiben, dass derselbe noch heute in der organischen Chemie zur Bezeichnung verschiedener Processe, bei denen keine Gasentwicklung stattfindet, beibehalten ist.

Bei der Gährung unterscheidet man den gährenden Stoff und den Gährungserreger. Die gährungsfähigen Stoffe sind sehr verschiedener Natur, es sind sowohl ternäre als quaternäre. Mit Unrecht wird der Grund ihrer Veränderlichkeit in der complicirten Zusammensetzung gesucht, es sind sogar ziemlich

einfache Körper darunter. Auch kann die Complication schon deshalb nicht als ursächliches Moment bei der Gährung angesehen werden, weil die meisten höchst complicirten Stoffe nicht der Gährung fähig sind.

Die Gährungserreger sind gleichfalls sehr verschiedene Stoffe, doch stimmen alle darin überein, dass sie Stickstoff enthalten. Man hat zwar auch die Schwefelsäure ihnen beigezählt (wegen der Umwandlung der Holzfaser und des Amylum beim Kochen mit Schwefelsäure in Zucker), allein wohl nicht mit Recht, da ein so starkes Agens jedenfalls auf andere Art wirkt, wie die indifferenten Gährungserreger, und wenn wir die Wirkungsweise der Schwefelsäure auch nicht kennen, so sagt uns schon unser Gefühl, dass sie jedenfalls eine andere sein wird, wie die eines Albuminkörpers oder der Hefe. Schon der Umstand, dass Mineralsäuren im Allgemeinen gährungswidrige Körper sind, spricht für die eben mitgetheilte Ansicht.

Die gewöhnlichsten Gährungen sind folgende:

A. Beispiele von Spaltungen, welche durch Gährung veranlasst werden.

Gährender Stoff.	Gährungserreger.	Spaltungsprodukte.
Zucker.	Hefenzellen.	Alkohol und Kohlensäure.
Gallenstoff.	Gallenblasenschleim.	Taurin, Ammoniak, Choloidinsäure.
Harnstoff.	Blasenschleim.	Kohlensäure u. Ammoniak.
Amygdalin.	Emulsin.	Bittermandelöl, Blausäure u. s. w.

B. Beispiele von molecularer Umsetzung durch Gährung.

Gährender Stoff.	Gährungserreger.	Produkte.
Milchzucker.	Kasein.	Milchsäure.
Milchsäure.	Kasein.	Buttersäure.
Amylum.	Diastase.	Traubenzucker und Dextrin.
Myronsäure.	Myrrasin.	Senföl.

Beispiele von Gährungen beider Abtheilungen giebt es noch viele.

Ueber die Gährung sind mehrfache Theorien aufgestellt. Schwann behauptete, dass die Gährung eine Folge der Entwicklung von Infusorien, theils thierischen, theils pflanzlichen Ursprungs sei. Diese Ansicht ist bereits für die Alkoholgährung, auf welche sie fast allein anwendbar sein könnte, schon durch das Experiment widerlegt, indem frischer Traubensaft auch ohne Luftzutritt gährt *); auf andere dahin zu rechnende Erscheinungen passt die Theorie gar nicht.

Liebig stellte eine sehr geistreiche Erklärung auf, der zufolge ein Körper, dessen Atome in Bewegung und Umstellung begriffen sind (ein sich zersetzender), die Eigenschaft besitzt, den Atomen eines mit ihm in Berührung kommenden Körpers die Bewegung mitzutheilen. Die Stickstoffhaltigen Stoffe sind nun vorzugsweise solche, welche sich leicht zersetzen, weil der Stickstoff ein grosses Bestreben hat, sich in Gasform zu entwickeln; — sie sollen daher auch vorzugsweise Gährungserreger sein. Die Theorie wäre auf die Alkoholgährung und auf die sogenannte faule Gährung anzuwenden, passt aber nicht für die andern hierher zu rechnenden Processe, wie das Zerfallen des Amygdalins. Ausserdem müsste jeder in Zersetzung begriffene Körper gleiche Wirkung äussern, was in vielen Fällen nicht zutrifft.

Ohne den aufgeführten, geistreich entworfenen Hypothesen zu nahe zu treten, darf man wohl mit Recht der Ansicht von Berzelius und Mitscherlich beipflichten, welche die Gährung als eine unerklärliche Contactwirkung bezeichnen, indem sie die bekannten Theorien ungenügend finden.

Fäulniss. Verwesung. Vermoderung.

Die Fäulniss ist eigentlich Nichts weiter als ein Gährungsprocess, in welchem ein kleiner stickstoffhaltiger, in der Zersetzung begriffener Theil als Gährungserreger wird und grössere Massen zur Umsetzung in faulige Produkte veranlasst.

*) Man schüttelt bei diesem Experiment unverletzte Trauben unter einen mit Quecksilber ganz gefüllten Cylinder.

Von der Fäulniss verschieden ist die Verwesung. Sie ist ein wirklicher Oxydationsprocess. Häufig wird zwar Verwesung und Fäulniss (im gemeinen Leben) als gleichbedeutend angesehen, allein dies kommt wohl nur daher, dass der Verwesung gewöhnlich die faule Gährung vorangeht. Einige dehnen sogar das Wort Verwesung auf gewöhnliche Oxydationsprocesse aus, bei denen durchaus keine übelriechenden Produkte entstehen, z. B. auf die Essigbildung aus dem Alkohol.

Mit Verwesung identisch ist der Ausdruck Vermoderung, doch gebraucht man ihn gewöhnlich mehr für die Zersetzungen von ternären, als quaternären Substanzen, namentlich des Holzes (Zellulose).

Reduktion der organischen Materie.

Sie ist nur in wenigen Fällen möglich. Da, wo eine Reduktion zulässig ist, bewirkt man sie meistens mit Kalium, seltener mit (Zink und Schwefelsäurehydrat) Wasserstoff.

Isomerie, Polymerie, Metamerie. *)

Diese drei Zustände sind im Gebiete der anorganischen Chemie selten, aber ausserordentlich zahlreich in der organischen. Ganze Gruppen von ätherischen Oelen müssen vorläufig als Isomerien angesehen werden, wenn gleich zu erwarten steht, dass später in Folge einer sicheren Methode zur Bestimmung ihres Atomgewichts, Aenderungen in den Formeln eintreten, wodurch sie uns als Polymerien erscheinen würden.

Die Polymerie ist noch zahlreicher, als die Isomerie und ist gleichfalls in der Reihe der ätherischen Oele, namentlich der einfachen Kohlenwasserstoffe stark vertreten.

Die Metamerie ist ziemlich selten, sie findet sich namentlich in der Cyanreihe. So ist das cyansaure Ammoniak metamer dem Harnstoff.

*) Isomerie bedeutet den Zustand, wo ein Körper verschiedene Eigenschaften bei absolut gleicher Zusammensetzung zeigt; — Polymerie, wo der eine Körper das Multiplum eines andern darstellt (C^4H^4 und C^8H^8); — Metamerie die gleiche procentische Zusammensetzung bei verschiedener Anordnung der entfernten Bestandtheile.

II. Specieller Theil.

Eine Eintheilung, welche consequent in der organischen Chemie möglich wäre, ist bei ihrem jetzigen Standpunkte nicht zu erwarten und es befolgt daher dieses Buch unbekümmert um eine bestimmte Theorie eine Zergliederung in Gruppen, die freilich Nichts weiter bietet, als eine zweckmässige, dem Leser angenehme Uebersicht. Möglichst ist auf die Entwicklung der einzelnen Gruppen auseinander Rücksicht genommen und daher mit den Stoffen begonnen, welche als Mittelglieder und Uebergangsstufen zwischen der organischen und anorganischen Chemie zu betrachten sind.

1. Cyan und seine Verbindungen.

Das Cyan ist eine Verbindung von 2 At. Kohlenstoff mit 1 At. Stickstoff (Formel $= \text{C}^2\text{N}$).

Glüht man thierische Stoffe (getrocknetes Blut, Muskelfleisch u. s. w.) mit kohlensauren oder reinen Alkalien, so erhält man nach längerem Glühen bei abgehaltener Luft eine Masse, welche neben Kohle und den anorganischen Bestandtheilen des thierischen Stoffs (Phosphate, Chlorkalium, Chlornatrium u. a.) eine bedeutende Menge Cyankalium enthält. Es bildet sich nämlich aus dem Kohlenstoff und Stickstoff der organischen Substanz Cyan, welches an das, durch den Wasserstoff und Kohlenstoff während des Glühens erzeugte Kalium tritt. Die kohlige, mit fremden Salzen und Cyankalium gemischte Masse zieht man mit Wasser aus und erhält so eine unreine Lösung von Cyankalium.

Um das Cyan isolirt zu erhalten, muss man dasselbe zuerst an ein Metall binden, welches damit einen unlöslichen Niederschlag erzeugt. Man setzt daher der unreinen Lösung eine Mischung von schwefelsaurem Eisenoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul hinzu, wodurch ein schmutzig blauer Niederschlag entsteht, eine Verbindung von Cyan mit Eisen und Eisenoxydhydrat. Dieser Niederschlag wird mit Salzsäure, später mit Wasser so lange ge-

waschen, bis er die schöne blaue Farbe des Berlinerblau zeigt. Sodann kocht man diese Verbindung mit Quecksilberoxyd und Wasser, wodurch man eine Lösung von Cyanquecksilber erhält, welche beim Abdampfen Krystalle davon reichlich absetzt. Aus dem Cyanquecksilber wird das Cyan durch blosses Erhitzen erhalten, indem das erste sich als Gas entwickelt, während Quecksilber zurückbleibt.

Rückblick auf den Process. Stickstoffhaltige organische Körper liefern beim Glühen mit Kali unreines Cyankalium. Aus der Lösung des Cyankaliums (der unreinen Lösung, sogenannten Blutlauge) wird durch Zusatz von Eisenoxyduloxysalz eine Verbindung von Cyan mit Eisen erzeugt. Diese setzt sich mit Quecksilberoxyd beim Kochen in Cyanquecksilber und Eisenoxyd um, ersteres bleibt in Lösung und wird von dem unlöslichen Eisenoxyd geschieden. Die Lösung liefert Cyanquecksilberkrystalle beim Abdampfen.

Das durch Erhitzen von Cyanquecksilber erhaltene Cyan ist ein farbloses, compressibles Gas von durchdringendem, stechendem Geruch. Wasser absorbirt viel davon. Die wässrige Lösung ist anfangs klar, wird aber nach und nach dunkler, indem sich verschiedene Zersetzungsprodukte, worunter auch Blausäure, Kleesäure, Kohlensäure und Harnstoff, bilden. Das Cyangas verbrennt, an der Luft entzündet, mit violetter Flamme.

Das Cyan bildet sich auf mannigfache Weise, wo Kohlenstoff und Stickstoff, namentlich in der Hitze, und bei Gegenwart von Alkalien, in Berührung kommen. Z. B. beim Ueberleiten von Stickgas über ein Gemisch von Kohle und Kali, beim Ueberleiten von Ammoniakgas über glühende Kohlen, beim Glühen stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit Alkalien.

Das Cyan besitzt grosse Analogie mit den Haloiden und verbindet sich, wie diese, mit den Metallen.

Wegen seiner Eigenschaft, wie ein einzelnes Element gegen andere aufzutreten, hat man das Cyan zuerst Radikal genannt, und später, auf seinen Charakter fussend, eine Menge von hypothetischen Radikalen zur Durchführung der sogenannten Radikaltheorie angenommen.

Paracyan.

Unter diesem Namen begreift man einen, vielleicht mehrere Stoffe, die noch nicht genau untersucht sind. Es soll das Paracyan mit dem Cyan polymer sein.

Das Paracyan ist eine braunschwarze Materie, die am reinsten durch Erhitzen von Cyanquecksilber zurückbleibt, während der grösste Theil des Cyans als Gas, das Quecksilber in Dämpfen entweicht. — Beim Glühen der Cyan-Schwermetalle bleibt stets neben Kohlenstoffhaltigem Metall Paracyan zurück.

Einige Chemiker nehmen auch an, dass sich unter den Zersetzungsprodukten des wässrigen Cyans und der Blausäure Paracyan finde. Andere dagegen sehen diese Zersetzungsprodukte als ein Gemisch verschiedener Substanzen, zum Theil Säuren, an und nennen die vorwiegend schwarze Masse Azulmsäure (Azot-Ulminsäure, wegen der Aehnlichkeit mit Humusmaterie).

Cyan und Wasserstoff.

Blausäure (Cyanwasserstoffsäure, acidum borussicum). Die Blausäure findet sich in einigen Pflanzen, wenn auch in sehr geringer Menge fertig gebildet vor (Dupaceen). Sie entsteht auch bei der Zersetzung des Amygdalin durch Emulsin (s. Amygdalin) neben Bittermandelöl u. a. Produkten.

Man stellt die Blausäure im wasserfreien Zustande dar, indem man Cyanquecksilber, welches in einer Röhre sich befindet, Schwefelwasserstoffgas leitet, und die gebildeten Blausäuredämpfe durch Anwendung von Kältemischung condensirt.

Die wasserfreie Blausäure ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, leichter als Wasser (0,69 spec. Gew.). Sie siedet schon bei 27°C., röthet das Lackmuspapier schwach und vorübergehend. — Die wasserfreie Blausäure zersetzt sich, namentlich bei Einwirkung des Lichtes, rasch, oft schon in wenigen Stunden. Bei Gegenwart von Mineralsäuren hält sich länger, zersetzt sich aber später dennoch in Ameisensäure und Ammoniak. Sie riecht angenehm, dem bittern Mandelöl ähnlich, aber betäubend, und ist vielleicht das heftigste Gift, welches wir besitzen.

Die wasserhaltige Blausäure wird aus Cyankalium oder aus Ferrocyankalium auf Zusatz von Säuren mittelst Destillation gewonnen. Sie ist der wasserfreien Säure sehr ähnlich, doch nicht so leicht flüchtig und weniger giftig, als diese. Auch die Wasser haltende Blausäure zersetzt sich leicht unter denselben Bedingungen, wie die wasserfreie.

Man erkennt die Blausäure an ihrem Geruch, und namentlich

darán, dass sie an Alkali gebunden und mit Eisenoxyduloxysalz versetzt Berlinerblau erzeugt. Mit Silberlösung giebt sie einen weissen Niederschlag von Cyansilber, welcher dem Chlorsilber sehr ähnlich ist, namentlich wie dieses sich in Ammoniak löst.

Die officinelle Blausäure prüft man auf ihren Gehalt an wasserfreier Säure, indem man sie zuerst mit Ammoniak sättigt, alsdann salpetersaures Silberoxyd hinzufügt und soviel freie Säure, bis die saure Reaktion vorwaltet. Der entstandene Niederschlag von Cyansilber wird alsdann getrocknet und gewogen. 13 Theile Cyansilber entsprechen 27 Th. wasserfreier Blausäure.

Cyan und Chlor.

Es sind drei polymere Verbindungen des Cyan mit Chlor bekannt:

1. Gasförmiges Chlorcyan. Cy Cl .
2. Flüssiges „ $\text{Cy}^2 \text{Cl}^2$.
3. Festes „ $\text{Cy}^3 \text{Cl}^3$.

Gasförmiges Chlorcyan entsteht durch Einwirkung von Chlor auf feuchtes Cyanquecksilber bei Anwendung von Kälte und Abhaltung des Lichts. Es ist ein farbloses, unangenehmes, höchst giftig wirkendes Gas, welches sich bei niederen Temperaturgraden zu krystallinischer Masse condensiren lässt.

Flüssiges Chlorcyan wird erhalten, wenn man Chlorcyanwasserstoffsäure mit Quecksilberoxyd zusammenbringt. Es ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit.

Festes Chlorcyan bildet sich beim Mischen der wasserfreien Blausäure mit Chlor im Sonnenlicht. Nach Entfernung der sich daneben bildenden Salzsäure und der überschüssigen Blausäure stellt die Verbindung eine krystallinische, weisse Masse dar, die sich unzersetzt sublimiren lässt.

Chlorcyanwasserstoff.

Wie das Cyan, so bildet auch das Chlorcyan eine Wasserstoffsäure, wesshalb man dasselbe schon als neues Radikal angesehen hat. Man erhält die Säure als eine ätzende, die Augen und Nasenschleimhaut sehr reizende, farblose Flüssigkeit, wenn man in wässrige Blausäure Chlorgas leitet, und die entstandene Chlor-

cyanwasserstoffsäure durch Schütteln mit Wasser und Rektifikation über Chlorcalcium reinigt (von Salzsäure und Blausäure).

Dem Chlorcyan analoge Jod- und Bromverbindungen sind bekannt.

Cyan und Schwefel.

Das Cyan bildet mit Schwefel ein neues Radikal nach der Formel C^2NS^2 . Diese Annahme wird durch das Vorhandensein einer Wasserstoffsäure und vieler Schwefelcyanmetalle gerechtfertigt, wenn gleich es noch nicht gelungen ist, das Radikal selbst darzustellen. Man hat diesem neuen Radikal den Namen Rhodan ($\rho\acute{o}\delta\iota\omicron\varsigma$, roth) gegeben, weil seine Eisenverbindung eine schön rothe Farbe besitzt.

Das Schwefelcyan bildet sich unter mannigfachen Umständen, hauptsächlich da, wo Cyanmetalle gelinde mit Schwefel erhitzt werden; es entstehen dadurch Schwefelcyanmetalle.

Schwefelcyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure. (CyS^2H .)

Sie wird im wasserfreien Zustande durch Zersetzung des Rhodanquecksilbers mittelst salzsauren Gases bereitet ($CyS^2Hg + HCl = HgCl + CyS^2H$). Die wasserhaltige Säure entsteht durch Destillation von Rhodankalium mit verdünnter Schwefelsäure.

Die wasserfreie Säure ist eine ölige, farblose Flüssigkeit, welche sich leicht in Blausäure und Ueberschwefelblausäure zerlegt. Die wasserhaltige ist eine farblose Flüssigkeit, die bei grosser Kälte Krystalle absetzt. Sie riecht der Essigsäure ähnlich und färbt die Eisenoxydsalze blutroth. Sie scheint wenig oder gar nicht giftig zu sein.

Mit Metallen verbindet sich die Säure unter Abscheidung von Wasserstoff zu Schwefelcyanmetallen. Eine dieser Verbindungen kommt im menschlichen Speichel vor. Dieses Vorkommen ist lange bezweifelt, aber jetzt entschieden. Die blutrothe Farbe, welche Speichel mit Eisenoxydlösung giebt, rührt von dem Gehalt an Schwefelcyan her.

Ueberschwefelblausäure. ($CyS^3 + H$.)

Sie entsteht bei der Zersetzung des Rhodanwasserstoffs und einiger Rhodanmetalle, namentlich beim Kochen derselben mit

Säuren, und stellt ein gelbes, unlösliches Pulver dar, das lange für Schwefel gehalten wurde. Man nimmt für diese Wasserstoffsäure ein neues Radikal Xanthan an.

An diese erwähnten Cyanverbindungen schliessen sich noch viele ähnliche, theils aus ihnen hervorgehende Verbindungen an, für welche zum Theil die Annahme neuer Radikale nothwendig wurde. Vor der Hand haben sie nur wissenschaftliches Interesse.

Cyan und Metalle.

Die Metalle besitzen keine grosse Affinität zum Cyan. Sie verbinden sich mit Ausnahme der Alkalimetalle nicht direkt mit demselben, und werden daher nur auf Umwegen durch doppelte Wahlverwandschaft, oder durch Fällung aus löslichen essigsauren Salzen mittelst Blausäure erhalten.

Man kann unter den Cyanmetallen zwei Gruppen unterscheiden, die in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie die Sulfo-basen und Sulfosäuren, so dass sie grosse Reihen von Cyandoppelverbindungen mit einander eingehen. Hier sind, wie bei den entsprechenden Sulfoverbindungen, in den meisten Fällen die basischen und sauren Eigenschaften vertheilt, doch so, dass wie bei jenen die Cyanalkalimetalle nur als basische Cyanmetalle auftreten können.

Einige Metalle: das Eisen, Mangan, Chrom, Kobalt, Nickel und Platin, gehen mit dem Cyan Verbindungen ein, welche als neue Radikale erscheinen, d. h. sie bilden mit Wasserstoff Säuren, in denen der Wasserstoff austreten und durch Metall ersetzt werden kann, gerade so, wie dies bei der Cyanwasserstoffsäure selbst der Fall ist. Diese Säuren hat man daher auch wohl Metallblausäuren genannt. Sie können übrigens auch angesehen werden als Verbindungen von Cyanmetall mit Cyanwasserstoff.

Im Allgemeinen entsprechen die Cyanverbindungen den Oxydationsstufen, indem dieselben soviel Atome Cyan enthalten, als das entsprechende Metall Sauerstoff. Die den Oxydulen entsprechenden Verbindungen hat man Cyanüre, die den Oxyden analogen Cyanide genannt. So entspricht dem Eisenoxydul (Fe O) das Eisencyanür (Fe Cy), dem Eisenoxyd ($\text{Fe}^2 \text{O}^3$) das Eisencyanid ($\text{Fe}^2 \text{Cy}^3$).

Einfache Cyanmetalle.

Die Metalle der Alkalien besitzen am meisten Affinität zum Cyan. Sie bilden sich allein direkt beim Glühen von Metall mit stickstoffhaltigen organischen Körpern (Blut, Muskelfleisch u. s. w.). Ihre Lösungen reagiren stark alkalisch und werden sehr leicht zersetzt. Schon die schwächsten Säuren, wie die Kohlensäure, entwickeln daraus Blausäure, wesshalb diese sich schon in der wässrigen, der Luft dargebotenen Lösung entwickelt.

Die Alkali-Cyanmetalle bleiben selbst beim Glühen, wenn die Luft abgehalten ist, unzersetzt, verwandeln sich aber bei Zutritt von Sauerstoff in cyansaure Salze.

Die Metalle der alkalischen und eigentlichen Erden haben wenig Affinität zum Cyan, desgleichen die meisten Schwermetalle. Die Cyanverbindungen der letztern sind zum grössten Theile unlösliche Verbindungen, daher lösliche Cyanmetalle in ihren Lösungen Niederschläge hervorbringen, von denen viele eigenthümliche Farben besitzen. Beim Glühen zersetzen sich die Cyanschwermetalle leicht, indem sie Cyangas entwickeln. (Einige halten Paracyan zurück.)

Cyankalium. Es entsteht beim Glühen von thierischen Resten mit kohlensaurem Kali in unreinem Zustande. Die Lösung dieses unreinen Präparates heisst man gemeiniglich Blutlauge. Das reine Cyankalium stellt man auf mehrfache Weise dar. Entweder sättigt man wässriges Kali mit Blausäure, oder man glüht ein Gemisch von kohlensaurem Kali und Cyaneisen - Cyankalium (Ferrocyankalium), bis sich das Eisen in der ruhig schmelzenden Masse abgesetzt hat. Das auf die zweite Art dargestellte Cyankalium kann mit kohlensaurem und cyansaurem Kali, unzersetztem Cyaneisenkalium verunreinigt sein, zum grössten Theil davon durch Umkrystallisiren in Alkohol gereinigt werden.

Reines Cyankalium stellt, aus Alkohol krystallisirt, weisse Würfel dar (isomorph mit Chlorkalium etc.), nach dem Schmelzen bildet es eine weisse, amorphe Masse. Es löst sich in Wasser sehr leicht, zerfliesst sogar an der Luft, und seine wässrige Lösung zersetzt sich leicht bei Einwirkung der Kohlensäure, daher ein starker Geruch von Blausäure sich entwickelt. Die alkoholische Lösung ist beständiger als die wässrige.

Das Cyankalium bildet mit den Cyanschwermetallen zahlreiche, in Wasser lösliche, Doppelverbindungen, wesshalb das Cyankalium anfangs zwar Metalle aus ihren Lösungen als Cyanmetalle fällt, später aber dieselben wieder löst. Die Doppelverbindungen mit Gold, Silber und Platin werden zur galvano-plastischen Vergoldung, Versilberung u. s. w. mit Vortheil angewandt.

Cyanquecksilber. Es entsteht beim Auflösen von geschlämmtem Quecksilberoxyd in Blausäure, vortheilhafter stellt man es aber dar durch Kochen von Ferrocyankalium mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd, Abfiltriren vom ausgeschiedenen Cyaneisen und Abdampfen der Lösung. (In der Mutterlauge bleibt das schwefelsaure Kali beim Umkrystallisiren zurück.) Das Cyanquecksilber stellt viergliedrige weisse Säulen dar, ist in Wasser löslich und wirkt als sehr heftiges Gift.

Cyansilber ist der weisse Niederschlag, den Silberlösung in wässrigen Cyanalkalimetallen erzeugt. Es löst sich in Ammoniak, verhält sich überhaupt dem Chlorsilber ähnlich, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, dass es beim Glühen metallisches Silber (neben einer Spur Paracyan) liefert.

Cyansilber-Kalium. Cyangold-Kalium.

Cyankalium bringt in salpetersaurem Silber und ebenso in Chlorgold anfangs Niederschläge von entstehenden Cyanverbindungen der betreffenden Metalle. Diese lösen sich im Ueberschuss von Cyankalium auf und die Lösung derselben liefert beim Abdampfen Doppelcyanverbindungen von Cyansilber-Kalium und Cyangold-Kalium. Die wässrige Lösung dieser Doppelverbindungen findet in der Galvanoplastik zum Versilbern und Vergolden häufige Anwendung.

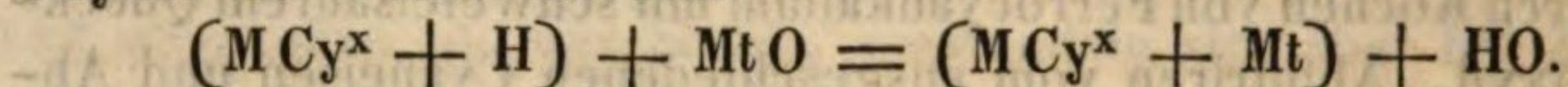
Metallcyanwasserstoffsäuren und ihre Verbindungen mit Metallen.

Wie schon bei dem allgemeinen Ueberblick über die Cyanmetalle bemerkt wurde, giebt es einige, welche als Radikale angesehen werden, indem Verbindungen mit Wasserstoff von saurem Charakter bekannt sind. Aus diesen Cyanmetallwasserstoffen kann der Wasserstoff austreten und durch Metall ersetzt werden, in

derselben Weise, wie im Cyanwasserstoff (und in allen anorganischen Wasserstoffsäuren) die Substitution stattfindet.

Z. B. $\text{MCy}^x + \text{H}$ sei die Formel für die Cyanmetallwasserstoff-Verbindung, Mt bedeute das hinzukommende Metall, so ist $(\text{MCy}^x + \text{H}) + \text{Mt} = (\text{MCy}^x + \text{Mt}) + \text{H}$.

Treten Metalloxyde mit den Metallblausäuren zusammen, so ist das Produkt dasselbe, nur der Wasserstoff entweicht in diesem Falle nicht, sondern bleibt mit dem austretenden Sauerstoff des Oxydes als Wasser zurück.



Um die innige Verbindung des Metalls mit dem Cyan, also das Wesen des Radikals zu versinnlichen, schreibt man gewöhnlich das Symbol des Metalls zwischen die beiden Buchstaben des Cyans, z. B. eine Cyaneisenverbindung der Art CFy.

Metallblausäuren sind bekannt vom Eisen, Mangan, Chrom, Kobalt und Nickel (vielleicht auch vom Silber und Platin). Hier werden jedoch nur die bekannten und häufig vorkommenden Verbindungen des Eisens beschrieben.

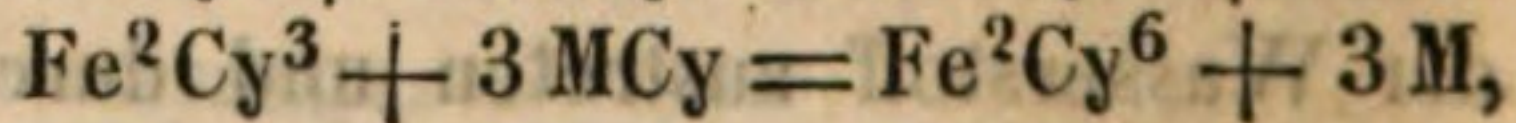
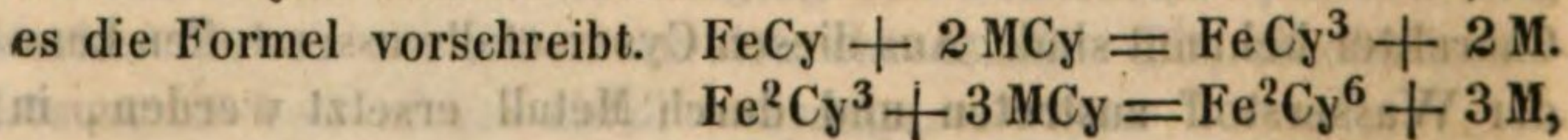
Cyaneisenradikale. Ferrocyan und Ferridcyan.

Es sind zwei Eisenblausäuren bekannt und wir sind daher genöthigt, dafür auch zwei entsprechende Radikale anzunehmen.

Die eine Eisenblausäure ist zusammengesetzt nach der Formel $(\text{FeCy}^3) + 2\text{H}$; die andere nach der Formel $(\text{Fe}^2\text{Cy}^6) + 3\text{H}$.

Das Radikal der ersten ist Ferrocyan, das der zweiten Ferridcyan genannt. Wie schon aus der Formel ersichtlich, sind die beiden Radikale polymer (das eine ein Multiplum des andern) und unterscheiden sich nur dadurch von einander, dass das eine sich mit 2 Atom, das andere mit 3 Atom Wasserstoff verbindet. Da nun für den Wasserstoff in den betreffenden Metallblausäuren eine gleiche Anzahl Atome eines Metalls eintreten, so folgt daraus, dass die Ferrocyanmetalle zusammengesetzt sind nach der Formel $(\text{FeCy}^3) + 2\text{M}$, die Ferridcyanmetalle nach der Formel $(\text{Fe}^2\text{Cy}^6) + 3\text{M}$.

Wenn man die Formel genau betrachtet, so findet man leicht, dass das Cyan auch auf andere Weise vertheilt werden kann, als es die Formel vorschreibt.



so dass die Ferrocyanmetalle als Doppelverbindungen von 1 Atom Eisencyanür (Fe Cy dem Eisenoxydul entsprechende Cyanverbindung) mit 2 At. eines anderen Cyanmetalls, die Ferridcyanmetalle als Verbindungen von Eisencyanid (Fe^2Cy^3 dem Oxyd entsprechend) mit 3 At. Cyanmetall erscheinen.

Diese zweite Anschauungsweise hat Berzelius adoptirt, während Liebig die Radikale Ferrocyan und Ferridcyan annimmt.

Der Studirende findet die Anschauungsweisen der Cyanverbindungen meistens schwer, weil er hinter den differirenden Ansichten über die Constitution derselben mehr sucht, als wirklich dahinter ist. Er mache sich vor allem Folgendes klar. Es ist bloß Thatsache, Folgerung der Elementaruntersuchung, dass in den Doppelcyanverbindungen des Eisens einmal 1 At. Eisen, 2 At. eines anderen Metalls und 3 At. Cyan mit einander verbunden sind, in einer andern Eisenverbindung 2 At. Eisen, 3 At. eines anderen Metalls und 6 At. Cyan. Es ist nun ganz dem Chemiker in die Hand gegeben, nach der Theorie, welche er für die beste hält, eine Formel aufzustellen, d. h. das Cyan auf das Eisen und die Metalle zu vertheilen. Der eine Chemiker giebt z. B. in der sogenannten Ferrocyanverbindung alles Cyan dem Eisen und macht aus der Cyanverbindung ein Radikal, welches sich mit dem andern Metall vereinigt, während ein Anderer dem Eisen nur 1 At. Cyan ertheilt, und den in der Verbindung erhaltenen anderen Metallen die zwei übrigen Cyanatome. Wem noch eine unklare Vorstellung geblieben ist, sehe folgendes Beispiel, welches als eine Verbindung von Ferrocyan mit Kalium, oder eine Verbindung von 1 At. Eisencyanür mit 2 At. Cyankalium betrachtet werden kann.

In der Verbindung sind: 1 At. Eisen, 3 At. Cyan, 2 At. Kalium.

Fe 3 Cy 2 K

Ferrocyankalium . . . $\text{Fe Cy}^3 + 2 \text{ K}$.

Eisencyanür $+ 2$ Cyankalium $\text{Fe Cy} + (2 \text{ K} + 2 \text{ Cy}) =$

$\text{Fe Cy} + 2 \text{ K Cy}$.

Zweites Beispiel. Eine Ferridcyankalium-Verbindung enthält:

2 At. Eisen. 6 At. Cyan. 3 At. Kalium.

$\text{Fe}^2 \text{ Cy}^6 3 \text{ K}$

Ferridcyankalium . . . $\text{Fe}^2 \text{ Cy}^6 + 3 \text{ K}$.

Eisencyanid $+ 3$ Cyankalium $\text{Fe}^2 \text{ Cy}^3 + 3 \text{ K} + 3 \text{ Cy} =$

$\text{Fe}^2 \text{ Cy}^3 + 3 \text{ K Cy}$.

A. Ferrocyan. *) Fe Cy^3 .

Das Radikal ist noch nicht isolirt dargestellt.

Ferrocyanwasserstoffsäure, Eisenblausäure. $\text{Fe Cy}^3 + 2 \text{H}$.

Man stellt die Ferrocyanwasserstoffsäure durch Zersetzung des Ferrocyanbarium mit Schwefelsäure dar, indem man die entstandene Lösung der Säure vom niedergeschlagenen schwefelsauren Baryt abfiltrirt und eindampft. $(\text{Fe Cy}^3 \text{Ba}^2) + 2 \text{SO}^3 + 2 \text{HO} = (\text{Fe Cy}^3 + 2 \text{H}) + (2 \text{BaO}, \text{SO}^3)$

Sie ist ein schwach saures, geruchloses, weisses Pulver, das feuchtes Lackmuspapier röthet, in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Die Eisenblausäure zersetzt sich beim Erhitzen über 100° in Blausäure und Eisencyanür. Ihre Lösung ist nicht giftig.

Ferrocyanmetalle. $\text{Fe Cy}^3 \text{M}^2$.

Ferrocyaneeisen. Die Eisenblausäure verbindet sich, wie mit andern Metallen, auch mit Eisen, so dass eine Verbindung von der Formel $(\text{Fe Cy}^3 + \text{Fe}^2)$ entsteht. Es ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz). $(\text{Fe Cy}^3 + \text{K}^2)$
In den Fabriken wird dieses wichtige Präparat in grossen Massen bereitet. Man mischt thierische Reste nach sorgfältigem Trocknen und Pulvern mit Potasche und Eisenfeile, glüht die Masse einige Zeit hindurch, bis sie ruhig fliesst und laugt sie nach dem Erkalten mit Wasser aus. Auch kann man zuerst bloss Potasche und thierische Reste miteinander glühen und später die durch Auslaugen mit Wasser erhaltene Cyankaliumlösung mit Eisenfeile digeriren. Die Lösung liefert beim Abdampfen grosse, gelbe Krystalle, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Im Kleinen könnte man die Verbindung auch durch Sättigen der Eisenblausäure mit Kali erzeugen.

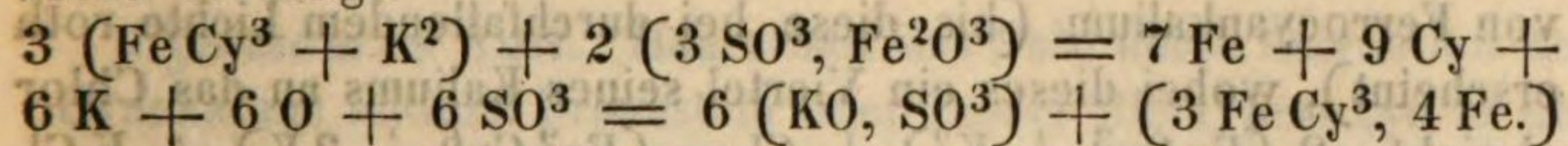
Das Ferrocyankalium enthält 3 At. Krystallwasser, welche beim Erwärmen entweichen, wobei die Krystalle in weisses Pulver sich

*) Da die Annahme der Radikale durch das Bestehen der betreffenden Wasserstoffsäuren gerechtfertigt ist, und dadurch die Anschauung dieser Cyanverbindungen sehr einfach wird, so ist hier die Liebig'sche Theorie durchgeführt.

verwandeln. Es ist nicht giftig und wirkt nur in grösseren Gaben laxirend.

Man benützt das Blutlaugensalz zur Darstellung der Blausäure, indem man es mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, ferner zur Fabrikation des Berlinerblau, durch Fällen seiner Lösung mit Eisenoxydsalzen. Zuweilen wendet man das Pulver zum Härten des Eisens an, da dieses beim Glühen Kohlenstoff daraus aufnimmt.

Berlinerblau. ($3 \text{ Fe Cy}^3, \text{Fe}^4$.) Man stellt es dar, durch Mischen einer Eisenoxydsalzlösung, oder der entsprechenden Chlorverbindung mit wässrigem Blutlaugensalz. Gewöhnlich bedient man sich des schwefelsauren Eisenoxyds (durch Rösten des Eisenvitriol an der Luft erhalten), der dabei stattfindende Prozess ist folgender. 3 At. Ferrocyankalium zersetzen sich mit 2 At. schwefelsaurem Eisenoxyd so, dass das Eisen des Oxyds an die Stelle des Kaliums (im Blutlaugensalz) tritt und das Kalium nach Aufnahme des Sauerstoffs (vom Eisenoxyd) sich mit der Schwefelsäure vereinigt.



Nach der Ansicht von Berzelius wäre die Verbindung Eisencyanür und Eisencyanid $= 3 \text{ Fe Cy} + 2 \text{ Fe}^2 \text{ Cy}^3$.

Das Berlinerblau des Handels ist ein sehr unreines Präparat, welches gewöhnlich Thonerde oder Stärkemehl (Waschbläue) enthält. Man bereitet es so, wie bei der Bildung des Cyan beschrieben, wobei jedoch der Blutlauge noch Alaun zugesetzt wird, um Thonerde dem Niederschlage beizumischen. — Die Auflösung des Berlinerblau in Oxalsäure ist die blaue Tinte.

B. Ferridcyanwasserstoffsäure. (Rothe Eisenblausäure.) ($\text{Fe}^2 \text{ Cy}^6 + 3 \text{ H}.$)

Sie bildet sich durch Zersetzen des Ferridcyanblei mit verdünnter Schwefelsäure. Ihre Lösung liefert beim Abdampfen röthliche Nadeln, die sich in Wasser lösen und sauer reagiren. Sie nimmt 3 At. Metall auf und bildet damit die Ferridcyanmetalle. Man erkennt sie daran, dass Eisenoxydullösungen damit einen blauen Niederschlag von sogenanntem Turnbull's Blau (s. dieses) erzeugen. (Die Ferrocyanwasserstoffsäure giebt mit Eisenoxydlösungen Berlinerblau.)

Nach der Ansicht von Berzelius wäre die Säure eine Verbindung von 1 At. Eisencyanid mit 3 At. Cyanwasserstoffsäure. $\text{Fe}^2\text{Cy}^3 + 3 \text{Cy H}$.

Ferridcyanmetalle. $\text{Fe}^2\text{Cy}^6 + 3 \text{M}$.

Ferridcyaneisen, Turnbull's Blau entsteht durch Vermischen einer Lösung des Ferridcyankalium (oder Ferridcyanwasserstoffsäure) mit schwefelsaurem Eisenoxydul. $(\text{Fe}^2\text{Cy}^6 + 3 \text{K}) + 3 (\text{SO}^3\text{Fe O}) = 3 (\text{SO}^3\text{KO}) + (\text{Fe}^2\text{Cy}^6 + 3 \text{Fe})$

Nur in seiner chemischen Mischung ist dieses Präparat von Berlinerblau, dem es sonst sehr ähnlich ist, verschieden.

Berlinergrün $(\text{Cy}^4\text{Fe}^5 + 4 \text{HO})$ oder $(\text{Fe O} + \text{Cy H}) + \text{Fe}^2\text{O}^3, 3 \text{Cy H}$. Es lässt sich als blausaures Eisenoxydoxydul ansehen, und entsteht durch Einwirkung stärkerer Säuren auf Ferro- und Ferridcyankalium. Grünes, unlösliches Pulver.

Ferridcyankalium $(\text{Fe}^2\text{Cy}^6 + \text{K}^3)$. (Roths Blutlaugensalz.) Man erhält es durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Ferrocyanid (bis diese bei durchfallendem Lichte roth erscheint), wobei dieses ein Viertel seines Kaliums an das Chlor abgibt. $2 (\text{Fe Cy}^3 + \text{K}^2) + \text{Cl} = (\text{Fe}^2\text{Cy}^6 + 3 \text{K}) + \text{K Cl}$.

Durch Abdampfen der dabei entstandenen Lösung erhält man schöne, morgenrothe Krystalle, von schwach salzigem Geschmack, in Wasser leicht löslich. Man erkennt das Salz daran, dass es mit Silberlösung einen gelben, mit Eisenoxydullösungen einen blauen Niederschlag giebt.

Die Verbindung lässt sich nach Berzelius betrachten als Eisencyanid mit 3 Cyankalium. $(\text{Fe}^2\text{Cy}^3 + 3 \text{KCy})$.

Sauerstoffsäuren des Cyans und ihre Salze.

Es sind drei Sauerstoffsäuren des Cyans bekannt, welche als Polymerien anzusehen sind:

Die Cyansäure. $\text{Cy O} + (\text{HO})$.

„ Knallsäure. $2 \text{Cy} + 2 \text{O} (+ 2 \text{HO})$.

„ Cyanursäure. $3 \text{Cy} + 3 \text{O} (+ 3 \text{HO})$.

Für jedes Atom Wasser kann ein Atom Basis eintreten, so dass die Cyansäure 1basisch, die Knallsäure 2basisch und die Cyanursäure 3basisch ist.

Cyansäure.

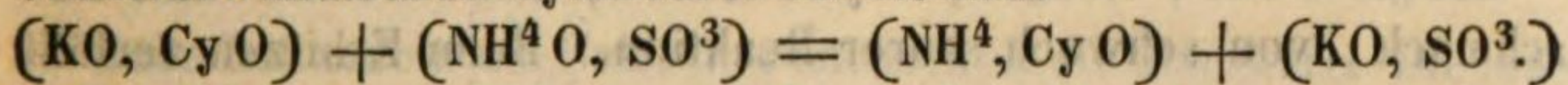
Durch Zerlegung des cyansauren Silberoxyds mit salzsaurem Gas erhält man neben Chlorsilber das Hydrat der Cyansäure als eine farblose, sehr flüchtige, ätzende, stechend riechende Flüssigkeit. Ueberlässt man die Säure sich selbst, so verwandelt sie sich unter Explosion in die unlösliche Cyanursäure (Cyamelid).

Cyansaure Salze.

Sie lassen sich meistens durch Vermittlung des cyansauren Kali darstellen. Viele cyansaure Salze lassen sich auf ähnliche Weise, wie die chlorsauren Salze darstellen. Leitet man nämlich in die Lösungen der Alkalien Cyangas, so entsteht neben Cyanalkalimetall stets cyansaures Alkali, welches letztere durch Krystallisation sich gewinnen lässt. Sie sind feuerbeständig, zersetzen sich aber beim Erhitzen, wenn Wasserdämpfe zugegen sind, ebenso durch concentrirte Schwefelsäure. Sie werden durch Silberlösung weiss, durch Dreifach Chlorgold braungelb gefällt.

Cyansaures Kali. Man erhält das Salz durch Oxydation des Cyankalium mittelst Braunstein oder besser Bleihyperoxyd in der Hitze, wobei Blei reducirt wird. Aus der Masse zieht Alkohol das Salz aus und hinterlässt es beim Verdunsten in Krystallen.

Cyansaures Ammoniak. Durch Zersetzen einer Lösung des cyansauren Kali mittelst schwefelsaurem Ammoniak entsteht durch Wahlverwandschaft cyansaures Ammoniak.



Durch vorsichtiges Abdampfen der Lösung ohne Anwendung von Wärme, etwa unter der Luftpumpe, erhält man das Salz krystallinisch, wendet man aber Wärme an, so setzt sich das Salz plötzlich um, so dass die Lösung kein cyansaures Salz, sondern Harnstoff enthält. Der Harnstoff ist dem cyansauren Ammoniak isomer zusammengesetzt.

Knallsäure.

Sie ist nicht für sich bekannt, sondern nur in ihren Salzen. Versucht man sie aus den knallsauren Metalloxyden durch Schwefelwasserstoff abzuscheiden, so zersetzt sie sich und es entsteht Schwefelcyanwasserstoff.

Knallsaure Salze.

Nur die Metallsalze der Knallsäure bieten grosses Interesse wegen der Eigenschaft, mit ausserordentlicher Heftigkeit durch geringe Anlässe zu explodiren. Namentlich das Knallquecksilber, Knallgold und Knallsilber zeichnen sich durch diese gefährliche Eigenschaft aus. Schon beim Trocknen in der Wärme entstehen zuweilen ohne besonderen Anlass heftige Explosionen, ebenso bei geringem Stoss, Druck u. s. w.

Die Bereitungsweise dieser knallsauren Metalle ist die gleiche. Sie entstehen dadurch, dass man die Metalle in Salpetersäure löst, die Lösung mit Alkohol versetzt und so lange erhitzt, bis sie sich zu trüben anfängt, als unlösliche Niederschläge.

Technisch wichtig ist das knallsaure Quecksilberoxyd, da es zur Füllung der Zündhütchen für das Percussionsgewehr gebraucht wird. Seine Wirkung beruht auf der durch Schlag erfolgenden Explosiön und der damit verbundenen Entzündung des Pulvers.

Cyanursäure.

Sie entsteht durch Einwirkung von Chlor auf schmelzendem Harnstoff und kann auf diesem Wege dargestellt werden. Es entweicht dabei Stickstoff, und Salmiak wird durch das Chlor erzeugt, welcher durch Auswaschen mit Wasser zu entfernen ist. Auch durch Erhitzen von Harnstoff und Harnsäure entsteht Cyanursäure.

Sie ist weiss, farblos, krystallinisch, ohne Geruch und Geschmack, von schwach saurer Reaktion. Beim Erhitzen zerfällt sie in wasserhaltige Cyansäure und Cyamelid.

Cyanursaure Salze

sind nicht bemerkenswerth.

Unlösliche Cyanursäure, Cyamelid.

Unter diesem Namen versteht man ein Produkt der freiwilligen Umsetzung der Cyansäure. Es ist ein weisser indifferenter Körper, der beim Erhitzen für sich in Cyansäure, beim Erwärmen mit Kali in cyanursaures Kali übergeht. Von Säuren wird das Cyamelid nicht angegriffen, doch zersetzt es die concentrirte Schwefelsäure beim Erwärmen in Kohlensäure und Ammoniak, welches letztere an der Schwefelsäure gebunden bleibt.

Das Mellan und die mit ihm zusammenhängenden Stoffe sind wegen Mangel an praktischem Interesse hier nicht erwähnt. Eine gelungene Zusammenstellung derselben findet sich in Schlossberger's Lehrbuch der Chemie.

Fragen über das Cyan.

Wie entsteht das Cyan?

Beim Glühen stickstoffhaltiger, organischer Körper, thierischer Reste mit Alkalien.

Wie wird Cyangas dargestellt?

Durch Erhitzen des Cyanquecksilbers.

Wie wird Blausäure bereitet?

Die wasserfreie durch Zerlegung des Cyanquecksilbers mit Schwefelwasserstoffgas, die wasserhaltige durch Destillation von Cyankalium oder Ferrocyankalium mit verdünnter Schwefelsäure.

Woran erkennt man die Blausäure?

An ihrem eigenthümlichen, dem Bittermandelöl ähnlichen Geruch; an dem weissen, in Ammoniak löslichen Niederschlage, den Silberlösung damit giebt, und an der blauen Fällung durch Eisenoxydoxydsalze.

Wie erkennt man im Allgemeinen Cyanverbindungen?

Beim Behandeln mit Salzsäure entwickeln sie Blausäure. Die löslichen erkennt man an dem weissen Niederschlag, welcher Silberlösung giebt, indem dieser beim Glühen metallisches Silber liefert, und an der blauen Fällung durch Eisenoxyduloxysalze.

Wie werden die Schwefelcyanverbindungen erzeugt?

Durch mässiges Erhitzen einiger Cyanmetalle mit Schwefel, oder auch durch Kochen gewisser Cyanverbindungen mit Schwefel und Wasser.

Wodurch ist das Schwefelcyan in seinen löslichen Verbindungen charakterisirt?

Es färbt die Eisenoxydsalze blutroth.

Wie verhält sich das Cyan zu den Metallen?

Mit einem Theile der Metalle verbindet es sich nach Art der Haloide (Chlor, Jod u. s. w.), mit einem andern bildet es neue Radikale, welche zwar nicht für sich, aber doch mit Wasserstoff verbunden, darstellbar sind.

Was berechtigt zu der Annahme, dass einige Metalle mit dem Cyan neue Radikale bilden?

1) Der Umstand, dass sich die Metalle mit den gewöhnlichen Reagentien nicht in der Verbindung nachweisen lassen, bevor diese zerstört ist. Z. B. nicht Eisen durch Schwefelammonium im Ferrocyankalium.

2) Das Bestehen der Metallwasserstoffsäuren.

Welche Radikale nimmt man von Eisen und Cyan an?

Das Ferrocyan und das Ferridcyan.

Wie unterscheiden sich diese Radikale?

Das Ferridcyan ist das Duplum des Ferrocyan in Rücksicht auf seine Formel, und verbindet sich mit 3 At. Metall, während das Ferrocyan nur 2 At. aufnimmt.

Wie lassen sich die Cyaneisenwasserstoffsäuren betrachten, wenn man keine Radikale annimmt?

Die Ferrocyanwasserstoffsäure als eine Verbindung von Eisencyanür mit Cyanwasserstoff, die Ferridcyanwasserstoffsäure aus Eisencyanid und Cyanwasserstoff bestehend.

Wie macht man Cyankalium?

- 1) Durch Einleiten von Blausäure in Kali.
- 2) Durch Zusammenschmelzen von Ferrocyankalium und Potasche.

Wie bereitet man Ferrocyankalium?

- 1) Durch Glühen von Potasche, Thierreste und Eisenfeile.
- 2) Durch Kochen einer Lösung von Cyankalium mit Eisenfeile.

Wie wird Ferridcyankalium dargestellt?

Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Ferrocyankalium.

Wie unterscheiden sich Ferrocyankalium und Ferridcyankalium?

Das erste stellt gelbe Krystalle, das zweite morgenrothe dar. Die Lösung des ersten wird durch Eisenoxydsalze blau gefällt, die des zweiten nicht, dagegen wird in der des zweiten durch Eisenoxydulsalze ein blauer Niederschlag erzeugt, in der des ersten dadurch nicht.

Wie stellt man Berlinerblau dar?

Man setzt zu einer Lösung des schwefelsauren Eisenoxydul (Eisenvitriol), der Oxydsalz beigemischt ist, die sogenannte Blutlauge (Lösung von unreinem Blutlaugensalz), und wäscht den Niederschlag mit Salzsäure aus, um ihn vom Eisenoxyd zu befreien. Gewöhnlich wird dem Eisenvitriol zuvor noch Alaun zugesetzt, damit die alkalische Blutlauge Thonerde fällt, welche beim Niederschlage bleibt.

In welcher Beziehung stehen die Sauerstoffsäuren des Cyan (Cyansäure, Knallsäure, Cyanürsäure) zu einander?

Sie sind polymere Verbindungen.

Wie entstehen die cyansauren Salze?

Durch Oxydation der Cyanmetalle mittelst Braunstein oder Mennige.

2. Amidogen, Imidogen, Nitril und ihre Verbindungen.

Schon im ersten Bande dieses Werkes ist bei den Verbindungen des Stickstoffs mit dem Wasserstoff auf das Amidogen und Imidogen aufmerksam gemacht, auch sind dort schon Ammidverbindungen beim Quecksilber beschrieben worden. Während in der anorganischen Chemie bis jetzt diese Verbindungen nur vereinzelt stehen, ist ihre Zahl unter den organischen Körpern sehr bedeutend und wächst täglich. Alle bekannten Verbindungen dieser Art aufzuführen, entspricht nicht dem Zweck dieses Buches und wir werden uns daher nur darauf beschränken, das Wesen derselben im Allgemeinen, ihre Bildung und Zersetzungsweisen zu erörtern, dabei auch die wichtigsten näher zu betrachten.

Das *Amidogen* ist zusammengesetzt aus 1 At. Stickstoff und 2 At. Wasserstoff. Es entsteht immer aus dem Ammon (NH^3), indem dieses ein Atom Wasserstoff verliert. Für sich kann es nicht dargestellt werden, und ist daher nur in seinen Verbindungen bekannt. Seine Verbindungen heissen *Amide*.

Das *Imidogen* besteht aus 1 At. Stickstoff und 1 At. Wasserstoff. Es entsteht stets aus dem Amidogen durch Wegnahme eines Atom Wasserstoffs. Isolirt kann es nicht dargestellt werden, man kennt nur seine Verbindungen, die *Imide*.

Unter *Nitril* versteht man ein Atom Stickstoff von bestimmter Bedeutung, nämlich das Stickstoffatom, welches aus gewissen Imidverbindungen nach Wegnahme des Wasserstoffs zurückbleibt und der Verbindung eigenthümliche Charaktere lässt. Durch spätere Beispiele wird dieses Verhältniss klar werden.

Ammon. NH^3 .

Amidogen. NH^2 .

Imidogen. NH .

Nitril. N .

Man sieht aus dem Schema leicht, wie die Körper auseinander entstehen. Man muss wohl bedenken, dass keiner für sich besteht, sonst wäre namentlich die Annahme des Nitrils unsinnig.

Alle drei Körper entstehen immer (aus einander) aus dem Ammoniaksalz einer Sauerstoffsäure. Indem (nach Wegnahme des Constitutionswassers des Salzes) sich 1 Atom Wasserstoff das Ammon mit 1 At. Sauerstoff der Säure zu Wasser verbindet und entweicht, entsteht *Amid*, und durch Weggang eines 2ten At. Wasserstoff durch eines 2ten At. Sauerstoff der Säure, *Imid*, durch Entfernung des letzten Wasserstoffatom, auf dieselbe Weise das *Nitril*.

Im Folgenden ist diese Annahme durch Beispiele begründet.

Oxalsäure ist $\text{C}^2 \text{O}^3$.

Ammoniak $\text{NH}^4 \text{O} = \text{NH}^3 + \text{HO}$.

Oxalsaures Ammoniak . . . $\text{C}^2 \text{O}^3 + \text{NH}^3 + \text{HO}$.

Erhitzt man dieses Salz, so geht zuerst das Atom Wasser fort und es bleibt $\text{C}^2 \text{O}^3 + \text{NH}^3$ zurück, welches zu betrachten ist als wasserfreies, oxalsaures Ammoniak. Erhitzt man weiter, so

geht wieder ein Atom Wasser fort. Dieses Wasser war aber nicht in der Verbindung vorgebildet, denn diese ist ja nach Wegnahme des ersten Atoms $C^2O^3 + NH^3$ geworden, vielmehr folgt, dass sich aus den Elementen des Körpers Wasser erzeugt habe, dass also aus demselben ein Atom Sauerstoff und ein Atom Wasserstoff entwichen sind. Es ist demnach aus $C^2O^3 + NH^3$ geworden $C^2O^2 + NH^2$.

Durch Bestimmung des entwichenen Wassers, als auch direkt durch Elementaranalyse lässt sich nachweisen, dass die Verbindung nach der angegebenen Formel zusammengesetzt, dass also wirklich NH^2 in derselben enthalten ist. Ein weiteres Beispiel soll ausser der Amidbildung noch die des Imid und Nitril anschaulich machen.

Benzoesaures Ammoniak *) (nach Weggang des Wassers aus dem Ammoniak) $C^{14}H^5O^3 + NH^3$.

Durch Erhitzen bildet sich aus 1 At. Sauerstoff der Säure und einem At. Wasserstoff des Ammon Wasser, es bleibt demnach $C^{14}H^5O^2 + NH^2$ Benz-Amid.

Erhitzt man weiter, so geht wieder ein At. Wasser fort und es bleibt $C^{14}H^5O + NH$ Benz-Imid.

Bei nochmaligem Erhitzen geht auch das letzte At. Wasserstoff als Wasser verloren, so dass sich bildet $C^{14}H^5 + N$ Benz-Nitril.

Was die Nomenklatur anlangt, so ist zu bemerken, dass man die Amide u. s. w. benennt nach der Anfangssilbe der Säure, aus deren Ammoniaksalzen sie sich bilden, z. B. das Amid der Benzoesäure heisst Benzamid, das der Oxalsäure Oxamid. Der Name des Nitril wird auf dieselbe Weise gebildet, nur wird der Anfangssilbe der Säure ein Vokal angehängt, also Benzonitril, Oxonitril u. s. w.

*) Ob man annimmt, dass das Amid aus Ammoniumoxyd nach Abnahme von 1 At. Wasser und 1 At. Wasserstoff oder aus dem Ammon durch Austritt von 1 At. Wasserstoff entsteht, ist natürlich gleichgültig.

Amide. Ueber den Charakter dieser eigenthümlichen Verbindungen ist zu bemerken, dass dieser keineswegs genau und erschöpfend bekannt ist. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass eine Menge von Alkaloiden und ähnlichen Stoffen Amidverbindungen sind, ja es ist sogar gelungen, organische Basen durch Bildung von Amidkörper künstlich darzustellen.

Sie entstehen direkt oder indirekt stets aus Ammoniaksalzen nach Verlust der Elemente des Wassers, so wie oben an Beispielen bereits auseinandergesetzt ist.

Die Amide, welche aus Neutralsalzen entstanden sind, zeigen selten alkalische, meist neutrale Reaktion. Sind dagegen saure Ammoniaksalze zur Darstellung der Amidverbindungen benützt, so sind diese selbst wieder sauer und können betrachtet werden als Verbindungen der neutralen Amide mit organischen Säuren. Diese sogenannten Amidsäuren verbinden sich auch mit Basen wie eine Säure. Sie bildet das saure oxalsaure Ammoniak nach dem Erhitzen das saure Oxamid, die Oxamidsäure (welche zu betrachten ist als Oxamid + Oxalsäure).

Wesentlich verschieden von diesen organischen Amiden ist das Verhalten des Amidogen gegen Metalle, mit welchen es sich wie ein Haloid verbindet. So ist z. B. Amidquecksilber (Hg, NH^2).

Durch Behandlung mit Wasser nehmen die Amide selten wieder Wasser auf und bilden wieder Ammoniaksalze, dagegen wird diese Rückbildung sogleich durch starke Säuren (welche das sich bildende Ammoniak anziehen), sowie durch Alkalien (die sich der entstehenden Säure bemächtigen), eingeleitet, vielleicht als Folge prädisponirender Verwandtschaft.

Oxamid ($\text{C}^2\text{O}^2, \text{NH}^2$). Man kann es durch vorsichtiges Erhitzen des oxalsauren Ammoniaks darstellen, besser aber wird es erhalten durch Vermischen des Oxaläthers (oxalsauren Aethyloxyd) mit Ammoniakflüssigkeit.

$(\text{Ae O}, \text{C}^2\text{O}^3) + \text{NH}^3 = (\text{C}^2\text{O}^2, \text{NH}^2) + (\text{Ae O}, \text{HO}.)$
Es bildet sich dabei Oxamid, welches sich ausscheidet und das aus dem oxalsauren ausgetretenen Wasser geht an das Aethyloxyd und bildet Aethyloxydhydrat (Alkohol, s. Oxaläther).

Das Oxamid stellt ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches sich schwer in Wasser löst, in der Hitze sich

verflüchtet und unzersetzt sublimirt. Bei längerem Kochen mit Wasser nimmt es Wasser auf und verwandelt sich wieder in oxalsaures Ammoniak.

Auch eine Oxamidsäure ist bekannt.

Asparagin. Es ist das Amid der Aepfelsäure und kommt natürlich vor in den Spargeln, der Atheawurzel, im Süssholz und manchen andern Pflanzen.

Man gewinnt es aus den genannten Pflanzen folgender Massen. Die Pflanzen werden ausgepresst (auch ausgekocht), der Saft seines Eiweisses durch Aufkochen und Filtriren befreit und sodann im Wasserbade eingedampft. Es krystallisirt das Asparagin in viergliedrigen, wasserhellen, oft grossen Octaëdern, löst sich leicht in Wasser und ertheilt ihm einen faden Geschmack. Es besitzt eine schwach saure Reaktion und verhält sich gegen Basen als schwache Säure. Durch Kochen mit starken Säuren geht es in die Asparaginsäure über. Salpetersäure bildet damit Ammoniaksalz, während Stickgas entweicht.

Imide. Sie entstehen aus den Amiden durch Austritt der Bestandtheile eines Atom Wassers. Sie verhalten sich im Allgemeinen den Amiden sehr ähnlich, und können in diese durch Behandlung mit Alkalien oder Säuren, oft schon durch Kochen mit Wasser übergeführt werden. Auch Imidsäuren bilden sich auf dieselbe Weise, wie die entsprechenden Amidsäuren.

Uebrigens sind diese Verbindungen noch wenig bekannt.

Nitrile. Wie sie aus den Ammoniaksalzen oder aus dem Amid und Imid entstehen ist schon bemerkt worden. Viele werden dargestellt, indem man die entsprechenden Ammoniaksalze oder Amide mit wasserfreier Phosphorsäure (welche das Wasser entzieht), destillirt.

Die Nitrile sind farblose, ölige Flüssigkeiten, von starkem Geruch und beissendem Geschmack.

An sich ist es schon unwahrscheinlich, dass das Stickstoffatom, welches vom Ammoniak zurückgeblieben ist, als solches in der Verbindung sei, vielmehr ist zu erwarten, dass es in die Verbindung auf andere Weise eingegangen ist. In der That sind auch Nitrile bekannt, welche wirkliche Cyanverbindungen sind und es ist möglich, dass alle in einem Connex mit dem Cyan stehen; da-

durch wäre die seltsame Rolle des Stickstoffatoms am besten erklärt. Ein Beispiel mag diese Ansicht erläutern.

Ameisensaures Ammoniak $= \text{C}^2\text{H}\text{O}^3 + \text{NH}^4\text{O}$

giebt zur Bildung seines

Nitrils 4 Atome Wasser

ab, und wird dadurch zu $= \text{C}^2\text{N} + \text{H}$, das ist zu Blausäure.

Auch Nitrilsäuren sind bekannt.

Fragen über Amide, Imide und Nitril.

Wie entstehen diese drei Körper?

Aus Ammoniaksalzen durch Oxydation des Wasserstoffs des Ammoniak auf Kosten des Sauerstoff der Säure, und Austreten des erzeugten Wassers.

Wie entstehen sie auseinander?

Zuerst bildet sich nach Wegnahme des 1ten At. H Amid, nach der des 2ten Imid, und der des letzten Nitril.

Wie verhalten sie sich gegen Wasser, Säuren und Alkalien?

Sie gehen unter ihrer Einwirkung wieder in Ammoniak und Säure über.

Welches ist die wahrscheinliche Verbindung des Nitril?

Vielleicht ist es stets als Cyan zugegen.

Was versteht man unter Amidsäuren?

Die aus sauren Ammoniaksalzen entstandenen Amide, welche sich betrachten lassen als Verbindungen von Amid und unersetzter Säure.

Was ist Asparagin?

Das Amid der Aepfelsäure (also Malamid).

3. Organische Basen. Alkaloide.

Seitdem Sertürner das Morphin entdeckt hat, sind eine grosse Anzahl von organischen Basen aufgefunden worden. Anfangs

suchte man dieselben in den giftigen Pflanzensäften und mit dem Erfolg, dass fast eine jede Giftpflanze ein neues Alkaloid lieferte. Mit der Entwicklung der organischen Chemie, in dem Masse als die Erkenntniss der organischen Basen wuchs, suchte man auch auf andere Weise solche darzustellen und es ist gelungen, sowohl im Thierreich, als auch durch Kunst Stoffe von ähnlichem Charakter zu erzeugen.

Unter organischer Basis versteht man im Allgemeinen jede organische Verbindung, welche sich mit Säuren zu salzähnlichen Produkten vereinigt, und eine mehr oder weniger starke alkalische Reaktion zeigt. Wie es nicht möglich ist in der anorganischen Chemie eine bestimmte Grenze zwischen Basen und Nichtbasen zu finden, so trifft die Unmöglichkeit auch in der organischen Chemie ein, und es ist besser, auf solche scharfe Abgrenzung zu verzichten, als unnöthiger Weise Körper aus dieser Gruppe zu eliminiren, die dadurch isolirt werden. Nichts destoweniger ist man auf der anderen Seite genöthigt, Körper, welche eine entschiedene basische Tendenz haben, wie das Aethyloxyd, das Kakodyloxyd, in der Gruppe abzuhandeln, der sie in Rücksicht auf ihre Abstammung angehören, um ein vollendetes Gruppenbild nicht zerstören zu müssen.

Denselben Gesetzen, welchen im Allgemeinen die anorganischen Basen unterworfen sind, folgen auch die organischen. Sie werden durch stärkere Basen, sei es durch anorganische oder durch organische, aus ihren Salzen ausgetrieben, und ihre Verbindungen zerlegen sich nach den Gesetzen der Affinität. Dadurch aber unterscheiden sich die Alkaloide wesentlich von den anorganischen Basen, dass sie als organische Körper sämmtlich in höherer Temperatur auf immer zerstört werden.

Die meisten Alkaloiden sind nicht flüchtig, doch giebt es auch solche, welche sich unzersetzt sublimiren, und andere, welche sich als Flüssigkeiten destilliren lassen.

Ueber die Constitution der Alkaloide sind mehrere Theorien aufgestellt, von denen die von Berzelius die günstigste zu sein scheint. Nach ihm sind alle Alkaloide gepaarte Verbindungen, welche aus Ammon (NH^3) und einem organischen Paarling (je nach der Natur der Basis verschieden), zusammengesetzt sind.

Hierfür sprechen einige Umstände, unter denen die wichtigsten wohl folgende sein möchten:

- 1) Alle Alkaloide enthalten ein Atom Stickstoff.
- 2) Die Salze derselben besitzen mindestens 1 At. Constitutionswasser, wie die Ammoniaksalze.
- 3) Sie geben mit Platinchlorid den Ammoniumverbindungen sehr ähnliche Doppelverbindungen.
- 4) Die Alkaloide verbinden sich mit den Wasserstoffsäuren zu Haloidsalzen, ohne Aufnahme von Wasser, wie das Ammon.

Nach einer andern Ansicht sollen die Alkaloide auf Amidverbindungen zurückgeführt werden. Möglich ist es, sogar wahrscheinlich, dass beide Ansichten richtig sind, dass viele gepaarte Ammoniak-, andere Amidverbindungen sind.

In Betreff der physiologischen Bedeutung der Alkaloide, welche natürlich vorkommen, ist zu bemerken, dass sie fast alle für das Individuum, welches sie erzeugt, Gifte sind. Dies beweisen die zahlreichen Versuche, welche mit Alkaloiden bei Pflanzen angestellt sind, (sie giengen zu Grunde, wenn sie die Lösungen aufgesogen hatten), so wie die physiologische Thatsache, dass besondere Organe für die Ablagerung (Milchsaftgänge), oder für die Ausscheidung (Nieren für den Harnstoff) vorhanden sind.

In der Natur finden sie sich niemals frei, sondern immer an Säuren gebunden.

Darstellung der Alkaloide. Je nachdem ein Alkaloid flüchtig oder fest ist, richtet sich auch seine Darstellungsweise. Darin stimmen aber alle Methoden überein, dass zuerst die betreffende Basis aus ihrer natürlichen Verbindung geschieden werden muss, sei es nun, dass man sie in Freiheit setze oder an eine Säure bindet, welche damit eine lösliche Verbindung eingeht.

Die flüchtigen Basen stellt man dar, indem man zuerst den Saft, in welchem sie vorkommen, durch Abdampfen auf dem Wasserbad verdichtet, alsdann unter Zusatz eines starken Alkali (gewöhnlich kaustisches Kali), denselben der Destillation unterwirft. Die durch das Alkali in Freiheit gesetzten, flüchtigen Alkaloide destilliren in die Vorlage ab, das Destillat wird gesammelt und nach der Neutralisation der Basis abgedampft. Dadurch erhält

man ein unreines Salz, welches mit Kalilauge wiederum destillirt, die reine Basis als Destillat liefert.

Anders verhält es sich mit der Gewinnung derjenigen Alkaloide, welche nicht flüchtig sind. Um sie zu isoliren, wird die Masse, in der sie enthalten sind, mit Salzsäure und Wasser ausgekocht und die Flüssigkeit vom festen Rückstande durch Koliren und Filtriren getrennt. Alsdann setzt man der sauren Lösung des Alkaloids, welches beim Kochen mit Salzsäure als Chlorverbindung gelöst ist, so lange Ammoniakflüssigkeit, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag ist das verlangte Alkaloid, aber noch verunreinigt mit dem nur schwer zu entfernenden Farbstoff. Um auch diesen zu beseitigen, bedient man sich verschiedener Methoden. Einige setzen dem Alkaloid solche oxidirende Substanzen zu, welche den Farbstoff zerstören, während das Alkaloid nicht oder nur wenig angegriffen wird; Andere lösen dasselbe wo möglich in Alkohol oder Aether und reinigen es durch mehrmaliges Umkrystallisiren. Vor allem ist aber die Anwendung der frisch ausgeglühten und ausgewaschenen Thierkohle zu erwähnen, mit welcher die Lösung des Alkaloids auf dem Filter oder durch Schütteln im Glase behandelt wird. Sie entzieht den Farbstoff am kräftigsten, aber mit nicht unbeträchtlichem Verlust an den werthvollen Basen selbst, welcher beim Auskochen der Kohle u. s. w. nur schwer oder gar nicht wiedererhalten wird.

Einige Alkaloide werden jedoch nach den allgemein gültigen Methoden nicht dargestellt, weil es für sie speciell passendere giebt. Die Darstellung dieser folgt bei der Aufführung der einzelnen Basen selbst.

Für die Darstellung künstlicher Alkaloide gibt es keine allgemeine Regeln, da die Cyan-, Amid- und Nitronverbindungen, sowie die trockne Destillation und Zersetzungen anderer Art solche liefern.

Die Erkennung der meisten Alkaloide ist sehr schwierig, die analytische Chemie hat hier nur wenig bis jetzt leisten können. Namentlich ist die Ausmittlung von Alkaloidvergiftungen mit vieler Beschwerde verbunden, oft unmöglich, weil sehr kleine Dosen für die tödtliche Wirkung ausreichen, hiervon ein grosser Theil resorbirt und auf die ganze Blutmasse vertheilt wird. Wenn es

in solchen Fällen nicht gelingt, noch aus dem Inhalte des Darmtraktus Alkaloidsalz darzustellen, so werden die sicheren Beweismittel stets fehlen. Die gewöhnlichen Reagentien auf Alkaloide sind:

- 1) Alkalien, wodurch das Alkaloid als solches gefällt wird.
- 2) Einfachchlorquecksilber, welches meistens ungefärbte Fällungen erzeugt.
- 3) Platinlösung, Chlorgold und salpetersaures Silber bringen oft charakteristische Färbungen hervor.
- 4) Gerbstoff bewirkt eine Fällung aller Alkaloide, aber selten eine charakteristische.
- 5) Destillation mit Kali, um die flüchtigen Basen auszutreiben.

Ferner sind gebräuchlich jodhaltiges Jodkalium, Rhodonkalium, Picrinsäure, Mineralsäuren. Ein gebräuchliches, jedoch auch trügerisches, Mittel zur Auffindung eines narcotischen Alkaloids giebt die physiologische Thatsache, dass die Pupille durch dieselben dilatirt wird, an die Hand. In solchen Fällen, wo daher Reagentien Nichts ausrichten können, bedient man sich wohl des Katzenauges, dessen schmale, querliegende Pupille begreiflich am schärfsten die Wirkung anzeigt.

Man bezeichnet die organischen Basen mit der Anfangssylbe ihres Namens und einem $\div$ über derselben, z. B. $\div$ Morph.

Hier können natürlich nur diejenigen Alkaloide, welche besonders chemisches, physiologisches oder therapeutisches Interesse darbieten, abgehandelt werden, da dieses Buch nicht für Specialstudien eingerichtet ist.

I. Alkaloide mit deutlich alkalischer Reaktion.

α) Flüchtige. Coniin. Nicotin.

Sie sind ternär, sauerstofffrei. Die Darstellung der flüchtigen Pflanzenbasen ist schon in der allgemeinen Abhandlung über die Alkaloide erörtert. Sie beruht auf der Destillation der betreffenden Pflanzen mit einem starken Alkali.

Die flüchtigen Pflanzenbasen stellen ölartige Körper dar, von scharfem Geruch, beissendem Geschmack und sind äusserst giftig.

Konin ($C^{17}H^{17}N$) ist ein farbloses Oel, leichter als Wasser, von widrig stechendem Geruch. Es erinnert an den Geruch der Pflanze, von der es stammt, dem Conium maculatum.

Bei Annäherung eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabs entwickelt es Nebel, ähnlich dem Ammoniak. Im Wasser löst es sich etwas und ertheilt demselben stark alkalische Reaktion. Die Salze desselben sind schwer farblos zu erhalten, da es sich beim Abdampfen mit Säuren in geringer Menge eine harzartige Masse bildet. Die Haloidverbindungen sind farblos. Unter seinen Zersetzungsprodukten bei der Oxydation tritt Buttersäure auf.

Nicotin ($C^{10}H^7N$) ist das Alkaloid der Nicotiana Arten. Der frische Tabak enthält am meisten. Es ist ein farbloses Oel, das schwerer als Wasser ist und sich nur bei Gegenwart von Wasser unzersetzt destilliren lässt. Es besitzt einen höchst beissenden Geschmack.

β) Nicht flüchtige.

Morphium. Codein. Strychnin. Brucin. Veratrin. Solanin. Atropin. Chinin. Cinchonin. Aricin.

Alle hieher gehörigen Alkaloide sind quaternäre (C, H, N, O haltige) Verbindungen.

Morphium ($C^{34}H^{10}NO^6$). Das Opium, der getrocknete Milchsaft von Papaver somniferum, enthält eine Menge sehr wirksamer Alkaloide, vorzugsweise Morphium. Die verschiedenen Opiumsorten differiren in ihrem Gehalt an Alkaloid bedeutend. Im Durchschnitt enthält eine gute Sorte 6% (es schwankt die Menge zwischen 2 — 10 %).

Zur Bereitung des Morphium setzt man dem fein zerschnittenen Opium kochsalzhaltiges Wasser zu, digerirt damit wiederholt bis zur Erschöpfung des Materials und fällt, nach Concentration der erhaltenen Lösung mit Ammoniakflüssigkeit so lange, als noch ein Niederschlag von unreinem Morphium erfolgt. Derselbe wird alsdann gesammelt, getrocknet und mit Alkohol ausgezogen, welcher etwas organische Substanz und Salze zurücklässt. Der Alkohol bis zum grössten Theil abdestillirt und der Rückstand der Krystallisation überlassen, wobei das Morphium in grössern Krystallen anschiesst. Gewöhnlich ist es noch gefärbt, und wird zur weiteren Reinigung in Salzsäure gelöst, wieder mit Ammoniak gefärbt und wie vorher verfahren.

Das Kochsalz, welches dem wässrigen Auszuge zugesetzt wurde

verhindert die Lösung des Narkotins, von dem das Morphium schwierig zu trennen ist.

Das reine Morphium krystallisirt in weissen Octaëder, ist in Wasser schwer, in Aether fast gar nicht löslich. Dagegen löst es sich leicht in warmem Alkohol, ebenso in Säuren, welche damit crystallisirebare Salze geben. Aus seinen Salzen wird es durch fixe Alkalien in weissen Flocken anfangs gefällt, löst sich aber in einem Ueberschuss derselben wieder auf. Salpetersäure färbt das Morphium anfangs roth, später gelb (durch Bildung von Zersetzungsprodukten), Chlor verursacht eine gelbrothe, später rothe, zuletzt gelbe Färbung. Am ausgezeichnetsten ist die Reaktion mit Eisenoxydsalzen, welche eine blaue Färbung hervorrufen.

Die Salze des Morphiums, von denen das essigsaure officinell ist, sind im Wasser leicht löslich. Ihre Lösungen schmecken sehr bitter. Das Morphium selbst, so wie seine Salze wirken stark narkotisch.

Codein ($C^{34}H^{19}NO^5$). Man gewinnt es als Nebenprodukt bei der Bereitung des Morphium, indem man die Salzsäure haltige Flüssigkeit, aus der Morphium durch Ammoniak gefällt ist, abdampft, wobei eine Verbindung von Codein mit Ammoniak und Salzsäure sich auscheidet. Diese behandelt man mit Kali, wodurch eine braune Masse ausgeschieden wird, aus der kochender Aether das Codein löst. Die ätherische Lösung liefert beim Abdampfen Krystalle des Alkaloids.

Das Codein löst sich in Wasser (in 8 Th.), noch leichter in Aether und gibt mit Eisenoxydsalzen keine blaue Färbung, wodurch es sich vom Morphium unterscheidet. Es krystallisirt in grossen, wasserhaltigen Krystallen. Seine Lösung reagirt ziemlich stark alkalisch.

Das Opium enthält ausser den gewöhnlichen Stoffen eines Pflanzensaftes folgende bemerkenswerthe Körper: Morphium, Codein, Narcotin (Opian), Narcein, Thebain (Paramorphin), Pseudomorphin, Porphyroxin, Papaverin, Mekonsäure und Kautschuk.

Strychnin ($C^{44}H^{24}NO^4$). Es ist das hauptsächlichste Alkaloid der Strychneen, und kommt namentlich in den Krähenaugen (Frucht der *Strychnos nux vomica*), in der Rinde der *Strychnos* —

Arten (*Cortex Angusturae fals.*), in den Ignatiusbohnen, an Milchsäure gebunden, vor.

Man stellt das Strychnin aus den geraspelten Krähenaugen dar. Zu diesem Behuf kocht man dieselben mit Wasser auf Zusatz von Schwefelsäure wiederholt aus, presst den Rückstand sorgfältig, und engt durch Abdampfen die erhaltenen Lösungen ein. Sodann setzt man der Flüssigkeit eine Quantität gepulverten Kalk zu, kocht damit auf, und lässt den Kalk sich absetzen. Dieser enthält das niedergeschlagene Strychnin neben Brucin und wird daher gesammelt. Nach dem Trocknen zieht man den Kalk mit rektificirtem, kochendem Alkohol aus, wobei das Strychnin und Brucin in Lösung kommen. Der Alkohol wird zum Theil abdestillirt und der Rückstand der Krystallisation überlassen, wobei das Strychnin neben Brucin auskrystallirt. Das letztere trennt man von dem Strychnin, indem man die gesammelten Krystalle so lange mit absolutem Alkohol wäscht, als noch Brucin davon aufgenommen wird.

Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Strychnin in blendend weissen, glänzenden Octaedern oder in sehr kleinen, vierseitigen, zugespitzten Säulen. Es ist geruchlos und besitzt einen sehr bitteren Geschmack. Es gehört zu den giftigsten Stoffen, die man kennt, indem es in kleinen Gaben unter Erscheinung der höchsten Grade von Tetanus tödtet.

Das Strychnin ist in wasserfreiem Alkohol unlöslich, in Wasser sehr wenig löslich, leichter in Alkohol, namentlich in kochendem. Seine Lösung wird durch Schwefelcyankalium in sternförmig gruppirten Gruppen gefällt. Durch concentrirte Schwefelsäure und Mennige (oder chromsaurem Kali) wird es dunkelblau gefärbt. Salpetersäure färbt das reine Strychnin selbst beim Kochen nicht roth, nur wenn es Brucin enthält.

Von dem Strychnin ist das reine Strychnin, das salpetersaure und essigsaure Salz officinell.

Brucin. Es wird als Nebenprodukt bei der Darstellung des Strychnin gewonnen, und von diesem durch absoluten Alkohol getrennt (s. d. Strychnin). Es krystallisirt in weissen, durchsichtigen, zweigliedrigen Säulen oder Nadeln. Es ist geruchlos,

von sehr bitterm Geschmack. Es löst sich in Wasser, noch leichter in Alkohol. Das sicherste Reagens zu seiner Entdeckung ist die Salpetersäure, welche seine, selbst stark verdünnte Lösung beim Erwärmen tiefroth färbt.

Sowohl Strychnin als Brucin finden sich in manchen Pfeilgiften der Wilden, welche durch diesen Alkaloidgehalt schnell den Tod hervorrufen. —

Veratrin ($C^{30}H^{24}NO^6$) ist das Alkaloid der Veratrum-Arten, namentlich des Sabadillsaamen und der weissen Niesswurzel (*Radix hellebori albi*). Man gewinnt es aus diesen durch Behandlung des alkoholischen Extraktes nach der bei der Alkaloide im Allgemeinen üblichen Darstellungsweise. Es ist ein weisses Pulver, nicht krystallisirbar, von brennendem Geschmack. Die geringste Spur erregt in der Nase das heftigste Niessen. Es löst sich leicht in Alkohol. Officinell.

Solanin kommt in mehreren Arten von Salaneen vor. Bedeutende Mengen finden sich in den Keimen der (im Keller auswachsenden) Kartoffeln, Spuren davon in den Knollen. Aus den Kartoffelkeimen gewinnt man es in farblosen, bitteren, hinterher kratzend schmeckenden Krystallen. Es löst sich in allen Medien schwer. Es wird durch concentrirte Schwefelsäure oranggelb; durch Salpetersäure farblos, später gelb gefärbt. Es ist das einzige Alkaloid, dessen Chlorplatinverbindung im Wasser löslich ist.

Atropin. Es ist das furchtbar wirkende Gift, welches in der *Atropa Belladonna* vorkommt. Man gewinnt es aus dem Decokt derselben. Es sind seidenglänzende Krystalle, von sehr bitterm Geschmack. Es erweitert die Pupille am stärksten.

Chinin, Cinchonin und Aricin.

Alle drei Alkaloide finden sich in den verschiedenen Arten der Cinchoneen, welche die officinellen Chinarinden liefern. Sie sind in der Chinarinde in wechselnden Mengen vorhanden, stets im umgekehrten Verhältniss, so dass bei Vorwalten des einen Alkaloids das andere in den Hintergrund tritt. In der Pflanze sind sie an Chinagerbsäure gebunden.

Die beiden ersten Alkaloide stehen miteinander in einer chemischen Beziehung, sie scheinen Oxydationsstufen eines Körpers zu sein, wie die nebenstehenden Formeln zeigen.

Chinin $C^{38}H^{22}N^2O^4$

Cinchonin $C^{38}H^{22}N^2O^2$.

Das Aricin weicht in seiner Formel wesentlich ab ($C^{20}H^{12}NO^3$).

Chinin. Zur Darstellung digerirt man die Cortex Chinae rey, welche am meisten Chinin enthält, mit Wasser, dem man $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure zugefügt hat, colirt die Flüssigkeit und fällt mit Kalk das Alkaloid aus. Den Niederschlag zieht man nach dem Trocknen mit heissem Alkohol aus und erhält nach dem Verdunsten desselben eine bräunlich gefärbte Masse, ein Gemisch von Chinin mit anhängendem Farbstoff aus Cinchonin. Beide trennt man, indem man sie in schwefelsaures Salz verwandelt, dasselbe in Alkohol löst und die Lösung zur Krystallisation abdampft. Es krystallisirt zuerst das Chinasalz, später das Cinchoninsalz als das löslichere aus.

Das Chinin ist im Wasser löslich. Seine Lösung schmeckt stark bitter. Es hat grosse Neigung, basische, schwer lösliche Salze zu bilden. Aus seinen Salzen fällt Ammoniak das Chinin in Flocken, die nach dem Trocknen harzartig zusammenbacken. Seine Salze sind meist krystallisirbar.

Von den Chininsalzen ist das neutrale und basische schwefelsaure Salz, sowie das Chlorchinin, und in neuester Zeit auch die valerianasaure Verbindung officinell.

Cinchonin ist vorwiegend in der Cort. Chin. Huanuoco, Haemalies, Loxa, und wird aus diesen, wie schon beim Chinin angegeben wurde, gewonnen. Das Cinchonin löst sich nicht in Aether, durch welchen es sorgfältig von anhängendem Chinin zu befreien ist. Auch löst es sich in Alkalien, nicht im Kalkwasser. Es krystallisirt in weissen, grossen Krystallen, die einen bitteren Geschmack besitzen.

Aricin kommt nur in Cusco und Jaën China vor. Es stellt schwach bittere, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln dar.

Kreatin *), Kreatinin und Sarkosin.

Früher nannte man das Extrakt des Fleisches, des Harns u. s. w. schlechthin Extraktivstoff, man kannte keinen einzigen charakteristischen Körper dieser Mischung. Erst Liebig hat in neuerer Zeit in seiner Arbeit über das Fleisch bewiesen, dass die sogenannten „Extraktivstoffe“ des Fleisches und des Harns aus sehr interessanten Körpern, dem Kreatin, Kreatinin, Milchsäure, Inosinsäure u. s. w. bestehen.

Das *Kreatin* ist in allen Fleischsorten enthalten. Am besten stellt man es aus gehacktem Muskelfleisch dar, indem man dieses mit Wasser anrührt, auspresst und die Lösung vom Album durch Auspressen befreit. Alsdann fällt man mittelst Barytwasser die Phosphate aus, scheidet nach der Trennung derselben den überflüssigen Baryt selbst wieder durch Kohlensäure aus, und dampft die so erhaltene klare Lösung (nach dem Filtriren) zur Krystallisation des Kreatin ab.

Das *Kreatin* ($C^8H^9N^3O^4 + 209$) ist ein neutraler Körper, der in deutlichen, weissen Krystallen krystallisirt, sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem löst. Dieser Körper ist hierbei den Alkaloiden abgehandelt, weil er in solches durch gewisse Agentien, z. B. beim Kochen mit starken Mineralsäuren in Kreatinin übergeht.

Kreatinin. Kocht man das Kreatin mit Salzsäure einige Zeit hindurch, so treten aus demselben 2 At. Wasser aus und es bildet sich Chlorkreatinin. Aus der salzsauren Lösung wird durch Digestion mit Bleioxyd alles Chlor und Salzsäure entfernt, so dass man eine Lösung des reinen Kreatinin erhält. Durch Abdampfen krystallisirt dieses in weissen Nadeln. Es löst sich sehr leicht im kalten Wasser und Alkohol, schmeckt scharf. Es ist eine starke organische Basis, welche Ammoniak auszutreiben im Stande ist. Im Harn kommt es gebildet vor.

Sarkosin ($C^6H^7NO^4$) entsteht beim Kochen des Kreatin mit Barythydrat, unter Bildung von kohlensaurem Baryt und Ent-

*) Name von κρέας, Fleisch.

wicklung von Ammoniak. Es bildet farblose, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Krystalle, von schwach basischem Charakter.

Auffallend ist die Beziehung, welche Liebig zwischen dem Kreatin, Sarkosin und Harnstoff beobachtet hat. Er fand nämlich, dass beim Kochen des Kreatin mit Barytwasser, während sich Ammoniak und Kohlensäure entwickeln, etwas Harnstoff in der Lösung ist. Es ist daher wahrscheinlich, dass hier die Kohlensäure und das Ammoniak von dem Harnstoff herrühren. Diese Beziehungen werden durch folgendes Schema erläutert:

$C^8H^{11}N^3O^6$ wasserhaltiges Kreatin.

— $C^6H^7NO^4$ Sarkosin.

$C^2H^4N^2O^2$ Harnstoff.

γ) Künstliche Alkaloide.

Es liessen sich hier eine Menge organischer Basen abhandeln, von denen die eine noch mehr Interesse, als die andere bietet. Sarkosin und andere sind bereits da genannt, wo ihre Bildungsweise am leichtesten erklärt werden konnte.

*Anilin**) ($C^{12}H^7N$). Dieses gehört zu den flüchtigen, sauerstofffreien Alkaloiden. Es findet sich unter den Zersetzungsprodukten der trocknen Destillation von Steinkohlen, im sogenannten Steinkohlentheer und entsteht auch durch Einwirkung von kaustischem Kali auf Indigo (daher auch Anilin von Indigofera Anil genannt).

Es ist ein farbloses Oel, das sich in Wasser etwas löst und mit Salzsäure Salmiaknebel erzeugt. Es besitzt einen gewürzhaften Geruch und Geschmack. Auffallend ist seine Reaktion mit unterchlorigsauren Salzen, welche es schön blau färben.

Leukolin (Chinolin, $C^{18}H^8N$). Es kommt gleichfalls im Steinkohlentheer vor. Durch trockne Destillation vieler Substanzen, wie Chinin und Cinchonin, so wie durch Destillation von Strychnin mit Kali wird es erhalten.

*) Das Anilin gehört zu jener merkwürdigen Reihe von Basen, welche durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitronverbindungen entstehen, indem der Wasserstoff desselben den Sauerstoff der NO^4 unter Abscheidung von S oxydirt. Aus dem Nitrobenzid entsteht das Anilin auf die angegebene Weise.

Es ist ein angenehm riechendes Oel, das sich an der Luft zersetzt. Unterchlorigsaure Salze wirken nicht darauf.

Thiosinamin wird erhalten, wenn man Ammoniak auf Senföl einwirken lässt. Es ist eine schwefelhaltige, krystallinische Basis, die man als Schwefelcyan - Allyl (s. Senföl) betrachten kann. Seine Salze krystallisiren nicht. Aus demselben entsteht durch Einwirkung von Bleioxyd, welches Schwefel entzieht, eine neue künstliche, ternäre Basis, das Sinamin.

II. Alkaloide, welche noch Salze bilden, die aber nicht mehr alkalische Reaktion zeigen.

Hieher gehören solche Stoffe, die sich den indifferenten nähern. Sie passen, genau genommen, zum Theil nicht mehr in diese Gruppe.

Narkotin (Opian). Man erhält es durch Ausziehen des wässrigen Opiumextrakts mit Aether. Der Rückstand der ätherischen Lösung ist das Narkotin, welches durch Lösen in Alkohol und Umkrystallisiren gereinigt werden kann. — Es erscheint aus seinen Lösungen niedergeschlagen als weisse, geruch- und geschmacklose Flocken. Aus der alkoholischen Lösung schiesst es in perlmuttglänzenden Schuppen, oder farblosen Krystallen an. Es scheint nicht giftig zu sein. Merkwürdig sind seine Oxydations- und andere Zersetzungsprodukte, unter denen sich eine Säure, die Opiansäure, neben stärkeren, künstlichen Alkaloiden findet.

Emetin. Es ist das harzähnliche Alkaloid aus der *Cephaelis Ipecacuanha* (verschiedener Ipecac. Arten). Man hat es noch nicht rein dargestellt. Es wirkt schon in sehr kleinen Gaben brechenerregend.

Piperin ist ein in Säulen krystallisirbarer Körper, welcher sich im Piper. alb. nigr. und longum findet. Es ist in Wasser schwer löslich, aber leicht in Alkohol. Mit Natronkalk liefert es ein eigenthümliches Zersetzungsprodukt, eine neue Basis Picolin.

Kaffein (Thein) kommt vor in den Kaffeebohnen, dem Thee und dem Paraguaythee (*Ilex paraguayensis*). Es ist merkwürdig genug, dass diese drei, in botanischer Beziehung so fernstehenden

Gewächse, denselben Stoff enthalten, und dass gerade diese drei der Mensch zu seinen angenehmsten Genussmitteln instinktmässig gewählt hat. Es krystallisirt in weissen, seidenglänzenden Nadeln, die sich unzersetzt sublimiren lassen, besitzt weder Geruch, noch Geschmack. Es geht mit Säuren noch salzartige Verbindungen ein, doch ist es kein eigentliches Alkaloid mehr, da es sich auch mit Basen verbinden kann.

Seine Darstellung geschieht auf folgende Weise. Man bereitet sich einen wässrigen Auszug des Thee, fällt aus demselben mit Bleiessig die Gerbsäure und Farbstoff, entfernt das Bleisalz aus der vom Niederschlage befreiten Flüssigkeit durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und dampft die Lösung ein. Aus dem Rückstande erhält man durch Sublimation das reine Kaffein.

Theobromin ist ein dem Kaffein sehr ähnlicher Stoff, der sich im Cacao, den Früchten von *Theobroma Cacao*, findet.

Glycocoll (Leimzucker). Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder durch Aetzalkalien auf Leim (Glatin) bildet sich dieser Stoff neben Leucin. Er ist am leichtesten aus der Hippursäure zu erhalten, welche beim Kochen mit Salzsäure in Glycocoll und Benzoesäure zerfällt. Er krystallisirt in farblosen Krystallen, die sich leicht im Wasser, nicht in Alkohol und Aether lösen. Seine Lösung schmeckt süss, daher der Name Leimzucker.

Als Paarling der Benzoesäure in der Hippursäure und als ein im Organismus (in der Galle) nicht selten sich bildender Stoff ist er von grossem Interesse.

Leucin bildet sich neben dem Glycocoll bei Einwirkung von Schwefelsäure oder starken Alkalien auf leimgebende Substanz. Es bildet körnige Massen, zuweilen weisse Krystallblättchen. Bei der trocknen Destillation liefert es baldriansaures Ammoniak.

Xanthoxyd (Harnoxyd) ist ein sehr seltener Bestandtheil der Blasensteine. Es ist, ausser in Kali, schwer löslich. Es scheint in einer Beziehung zur Harnsäure zu stehn, indem es 1 At. Sauerstoff weniger enthält, sonst aber derselben gleich zusammengesetzt ist.

Cystin (Cystikoxyd). Es kommt zuweilen im Harn vor, häu-

figer in Blasensteinen. Es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, krystallisirt in Tafeln. Aus seiner Lösung in Mineralsäuren wird es durch Essigsäure gefällt. Es enthält viel Schwefel ($C^6H^6N^2O^4S^2$), und verbreitet beim Verbrennen einen Geruch nach Knoblauch.

Taurin ($C^4H^7NO^6S^2$). Unter den Zersetzungsprodukten der Galle (siehe diese) findet es sich. Man stellt es dar durch Kochen der Galle mit Salzsäure. Es scheiden sich dabei Zersetzungsprodukte ab, welche man durch Filtriren trennt. Beim Eindampfen der sauren Lösung krystallisirt es neben Kochsalz. Man sammelt die einzelnen Krystalle und reinigt sie durch Umkrystallisiren.

Es krystallisirt in grossen farblosen Säulen, löst sich in Wasser, schmeckt kühl. Beim Kochen mit Säuren bleibt es unzersetzt, durch Alkalien wird jedoch in der Hitze daraus Ammoniak entwickelt, und es bildet sich dabei schwefligsaures Kali.

Fragen über die Alkaloide.

Was versteht man unter Alkaloid?

Eine organische Verbindung, welche die Eigenschaften eines Alkali besitzt, d. h. sich mit Säuren zu Salzen verbindet.

Wie sind die Alkaloide zusammengesetzt?

Sie sind entweder ternäre, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehende, oder quaternäre, ausser den genannten Elementen noch Sauerstoff haltende Verbindungen. Einige enthalten auch Schwefel.

Was spricht für die Ansicht, dass die Alkaloide Verbindungen von Ammoniak mit organischer Substanz sind?

Die Verbindungen mit Platinchlorid; der constante Gehalt an Wasser; die Möglichkeit, aus Ammoniak und organischer Substanz Alkaloid darzustellen (Ammoniak und Senföl); das bei manchen Zersetzungen der Alkaloide auftretende Ammoniak; der stete Gehalt an Stickstoff.

Wie stellt man die flüchtigen Alkaloide der Pflanzen dar?

Man destillirt den Pflanzensaft mit Kali, verwandelt das übergegangene Alkaloid in ein Salz und destillirt dieses wiederum mit Kali.

Wie gewinnt man gewöhnlich die fixen Pflanzenalkaloide?

Durch Auskochen der Pflanzentheile (oder des Extrakts) mit Salzsäure und Fällung der erhaltenen Chlorverbindung durch Ammoniak.

Wie werden die Alkaloide gereinigt?

Durch Umkrystallisiren; durch Filtriren über Thierkohle; durch oxydirende Substanzen.

Welche Reagentien fällen fast alle Alkaloide aus ihren Lösungen?

Gerbsäure. Ammoniak.

Woran erkennt man Morphium?

Es giebt mit Eisenoxydsalzen eine blaue Farbe. Es ist unlöslich in Aether.

Wie erkennt man Strychnin?

Strychnin wird durch Schwefelsäure und Bleihyperoxyd, oder durch Schwefelsäure und chromsaures Kali schön violett. Es löst sich nicht in absolutem Alkohol.

Wie erkennt man Brucin?

Durch Erhitzen mit Salpetersäure färbt es sich roth.

Wie entsteht Glycocoll (Leimzucker)?

Durch Einwirkung von starken Säuren oder starken Alkalien auf leimgebende Gewebe.

Wie macht man Taurin?

Man kocht Galle mit Salzsäure, und sammelt die beim Abdampfen der filtrirten Lösung sich ausscheidenden Krystalle.

Wie wird Kaffein dargestellt?

Durch Sublimation aus dem Theeextrakt, welchem zuvor durch Bleiessig die Gerbsäure und Farbstoff entzogen ist.

Wie wird Kreatinin gewonnen?

Aus dem Kreatin durch Kochen mit Mineralsäuren.

Wie entsteht Sarkosin?

Durch Kochen des Kreatin mit Barythydrat.

Wie erhält man das Kreatin?

Man gewinnt es aus dem Saft des Muskelfleisches durch Abdampfen, nachdem aus demselben das Eiweiss und die Phosphate gefällt sind.

Wie unterscheiden sich Kreatin und Kreatinin?

Das Kreatin ist ein sehr schwer löslicher Körper, das Kreatinin löst sich leicht im Wasser und ertheilt demselben alkalische Reaktion.

Welche Gegenmittel wären wohl gerathen bei einer Alkaloidvergiftung im Allgemeinen?

Gerbsäure, weil sie das Alkaloid als gerbsaures Salz in sehr schwer löslichem Zustande abscheidet; Magnesia, welche das Alkaloid als solches fällt, wenn es bereits in den Säften des Magens gelöst, oder vorher als Salz eingenommen war. Ammoniak wird aus demselben Grunde gegeben, um so lieber, weil es zugleich als Analepticum gegen die Narkose wirkt.

Indifferente, krystallisirbare Stoffe.

Hierhin gehören eine Menge Substanzen, die man nicht wohl in eine Gruppe unterbringen kann. Sie haben daher nichts Gemeinsames.

Harnstoff. Er ist isomer dem cyansauren Ammoniak ($C^2H^4N^2O^2$), und wird aus diesem durch blosses Erwärmen der wässrigen Lösung dargestellt. Man bereitet sich daher zuerst die Lösung des cyansauren Ammoniak durch Oxydation des Blutlaugensalzes mit Bleihyperoxydul (Mennige), versetzt den wässrigen Auszug mit schwefelsaurem Ammoniak, um aus dem cyansauren Kali cyansaures Ammoniak zu erhalten und dampft die noch schwefelsaures Kali haltende Lösung in der Wärme ab. Der Rückstand enthält neben schwefelsaurem Kali reinen Harnstoff, welchen man mittelst Alkohol auszieht und durch Abdampfen der

alkoholischen Lösung gewinnt. (Die Bereitung des cyansauren Ammoniaks s. b. diesem.)

Wie man den Harnstoff aus dem Harn darstellt, siehe bei der Harnanalyse im Anhang.

Der Harnstoff krystallisirt in grossen, wasserhellen Säulen, welche sich leicht in Alkohol und Wasser lösen, und demselben einen kühlend salzigen Geschmack ertheilen. Er giebt mit Säuren krystallisirte Verbindungen, welche zum Theil schwer löslich sind. Man erkennt den Harnstoff daran, dass er auf Zusatz von Oxalsäure in der alkoholischen Lösung niederfällt. Aus derselben Lösung, wenn sie concentrirt ist, scheidet Salpetersäure salpetersauren Harnstoff aus. Da diese Verbindungen sehr charakteristische Formen besitzen, so können auch die geringsten Spuren von Niederschlag unter dem Mikroskop erkannt werden.

Der Harnstoff wird leicht durch verschiedene Agentien in Kohlensäure und Ammoniak umgewandelt, so durch eine Lösung des salpetrigsauren Quecksilberoxydul in Salpetersäure, wesshalb man dieses Verfahren zur quantitativen Bestimmung angewendet hat, indem man die sich entwickelnde Menge Kohlensäure in Kali auffing und daraus die Harnstoffmenge berechnet. Dieselbe Umwandlung erleidet der Harnstoff bei der sogenannten Harnstoffgährung im Contact mit Blasenschleim. Durch trockene Destillation liefert der Harnstoff Cyanursäure.

Der Harnstoff kommt vor im Harn, im humor vitreus des Auges, in vielen pathologischen Produkten (Exsudaten). Wie er darin nachgewiesen wird, ist bei der Harnanalyse angegeben.

Amygdalin ($C^{40}H^{27}NO^{22}$). Dieser wichtige Stoff kommt in der Familie der Drapaceen sehr verbreitet vor. Namentlich findet er sich in den Früchten, Pfirsichkernen, Kirschkernen, bittern Mandeln. (In den süssen Mandeln nicht.)

Man gewinnt das Amygdalin aus den bitteren Mandeln. Zuerst entfernt man das fette Oel durch Auspressen, und digerirt sodann die rückständige Mandelkleie mit Alkohol. Der Alkohol wird dekanthirt, zum grössten Theil durch Abdampfen entfernt, und dem Rest Aether zugesetzt. Da das Amygdalin in Aether unlöslich ist, so scheidet es sich dabei in weissen, glänzenden Schuppen aus, welche man auf dem Filter sammelt und trocknet.

Das Amygdalin löst sich in Wasser und Alkohol, die Lösung, sich selbst überlassen, zersetzt sich nicht. Fügt man aber derselben eine Emulsion von süssen Mandeln hinzu, welche das Emulsin enthalten, so tritt die sogenannte Bittermandelölgährung ein, wobei das Amygdalin in Blausäure, Bittermandelöl, Ameisensäure und Zucker zerfällt. (17 Gran Amygdalin liefern 1 Gran Blausäure.)

Durch Kochen mit Baryt geht das Amygdalin in eine Säure, die Amygdalinsäure, über.

Santonin. Ein indifferenten Stoff des sogenannten Wurmsaamens, Knospen von *Artemisia santonica*.

Man gewinnt es folgendermassen. Der zermalmte Wurmsaamen wird mit verdünntem Alkohol und Kalkhydrat gekocht, die Lösung vom Rückstande geschieden und eingekocht. Alsdann setzt man Essigsäure in schwachem Ueberschuss zu, wobei das Santonin in unreinen Krystallen abscheidet. Man sammelt es, löst nochmals in einem Alkali und fällt es durch Säuren wiederum aus, wobei es sich in farblosen Krystallen abscheidet.

Es ist geruchlos und geschmacklos, löst sich schwer in Wasser, leicht in verdünntem Alkohol bei Anwendung von Wärme, sehr leicht in Alkalien, wesshalb man das Santonin auch zu den Säuren zuweilen rechnet. Doch verbindet es sich auch mit Säuren, könnte daher eben so gut als Basis angesehen werden. Am Licht färbt es sich gelb, ohne sich zu zersetzen, und kann durch Auflösen in Kali und Abscheiden durch Säure wieder farblos erhalten werden.

Man giebt es mit ausgezeichnetem Erfolge gegen Wurmschwerden. Dabei geht das Santonin zersetzt in den Harn über, und zeigt sich bei Alkalischwerden des Harnes als ein blutrother Farbstoff, der schon zu vielfachen Verwechslungen Anlass gegeben hat.

Salicin ist ein indifferenten Stoff, welcher in der Weiden- und Pappelrinde sich in grösserer Menge findet. Man erhält es aus dem genannten Material auf folgende Weise *). Die feingeschnittenen Rinden werden wiederholt mit Wasser gekocht, und

*) Diese Methode gilt für eine ganze Reihe von ähnlichen Stoffen und ist daher wohl zu beachten.

die vereinigten Abkochungen durch Abdampfen concentrirt. Als-
dann entfernt man die Gerbsäure, Farbstoff u. s. w. durch Zusatz
von essigsaurem Blei, welches damit unlösliche Verbindungen
eingeht, und trennt den Niederschlag durch Filtriren (Coliren).
Hierauf leitet man so lange Schwefelwasserstoff in die Lösung,
bis alles Blei entfernt ist, trennt die Flüssigkeit vom Niederschlage
und dampft diese zur Consistenz eines dünnen Extraktes ab. Den
Rückstand vermischt man mit Alkohol, filtrirt die Lösung, durch
deren Verdunsten sich die Krystalle des Salicin ausscheiden.

Das Salicin krystallisirt in glänzenden Schuppen, schmeckt
bitter, löst sich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Man
erkennt es leicht durch die Reaktion mit Schwefelsäure, welche
damit eine schöne rothe Färbung erzeugt.

Bemerkenswerth ist die Zersetzung des Salicin durch Emulsin,
wodurch es in 2 Körper, Traubenzucker und Saliretin, zerfällt.

$C^{12}H^{12}O^{12}$. Traubenzucker.

$C^{14}H^6O^2$. Saliretin.

$C^{26}H^{18}O^{14}$. Salicin.

Dasselbe wird durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren be-
wirkt.

Sehr interessant sind die Zersetzungsprodukte des Salicins durch
ihren nachweisbaren Zusammenhang und durch ihre neuen Verbin-
dungen. (Saligenin, Saliretin, Halicin, spiroylige Säure, Spiroyl-
säure). Eine gelungene Zusammenstellung dieser Verbindungen
findet sich in Schlossbergers Lehrbuch der organischen Chemie.
Seite 479.

Phloridzin findet sich in der Rinde der Wurzeln einiger Obst-
bäume. Es ist in seinen chemischen Beziehungen dem Salicin
sehr ähnlich und erleidet durch gewisse Agentien ähnliche Spal-
tungen und Zersetzungen.

Cetrarin (Cetrarsäure) ist der Bitterstoff des Isländischen
Mooses. Es lässt sich durch Alkalien und Weingeist in der Hitze
aus der Flechte darstellen.

Wichtig ist dieser Stoff, weil durch ihn die Abkochung und
die Gallerte des Isländischen Mooses sehr bitter schmeckt. Man
kann ihn vom Moose leicht entfernen, wenn man dasselbe kurze
Zeit mit etwas kohlensaurem Alkali erwärmt, oder einmal damit

aufkocht und alsdann sorgfältig auswäscht. Nach Entfernung dieses Stoffes kann man aus dem Moose eine nicht unangenehm schmeckende Gallerte oder Abkochung bereiten, welche häufig für Kranke, die den bitteren Geschmack nicht lieben, bereitet wird. (Decoct. lichen. Islandic. amarit. privat.).

Aeskulin ist ein Stoff, welcher sich in der Schaaale der Früchte von Aesculus Hippocastanus (Rosskastanie) findet. Seine Lösung hat die eigenthümliche Eigenschaft, bei durchfallendem Lichte gelb, bei auffallendem blau zu färben, wesshalb man ihn auch Schillerstoff genannt hat.

Antiarin. Ein indifferenten, stickstofffreier Körper, der im Upas antiar, einem Pfeilgift der Inselbewohner des indischen Archipel, vorkommt. Dieser Körper soll eines der furchtbarsten Gifte sein.

Pikrotoxin kommt in den Früchten von Menispermum cocculus (cocculi indici) vor, und ist bekannt durch seine Eigenschaft, die Fische rasch zu betäuben. Man bedient sich daher der Coccelskörner zum unerlaubten, diebischen Fischfang in Teichen. Die damit gefangenen Fische können genossen werden, wenn man sie längere Zeit in frisches Wasser setzt, damit sie wieder gesund werden. Der Genuss solcher Fische, die gleich zubereitet werden, und gar an der Vergiftung gestorben sind, können gefährliche Zufälle hervorrufen. Das Pikrotoxin ist ein starkes Narkoticum.

Mannit ($C^8H^9O^8$). Ein süsser Körper, der sehr häufig im Pflanzenreich vorkommt, namentlich im Honigthau der Bäume und in dem Produkt einiger Fichtenarten (Fraxinus- und Ornus-Arten), welches man durch Einschnitte in die Bäume erhält und unter dem Namen Manna bekannt ist. Es entsteht der Mannit zum grössten Schaden der Fabrikanten bei einer Art von Gährung des frisch ausgepressten Saftes der Runkelrüben aus dem Zucker, wenn nicht die sich bildende Säure durch Zusatz von Kalk abgedampft wird. Oft ist in einer Nacht der Saft in eine zähe, gummiartige Masse, welche Mannit enthält, verwandelt.

Man erhält den Mannit durch Auskochen der Manna mit Alkohol. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet er sich beim Erkalten in farblosen Krystallen aus. Er löst sich leicht in Wasser

und heissem Alkohol, seine Lösung schmeckt süß und wirkt schwach abführend. Vom Zucker unterscheidet sich der Mannit wesentlich dadurch, dass er nicht fähig ist, durch Zusatz von Hefe die geistige Gährung einzugehen, d. h. in Alkohol und Kohlensäure zu zerfallen. (S. d. Zucker.)

Glycirrhizin ist ein gelber, süßer Stoff des Süssholzes (*Glycirrhica glabra* und *echinata*), der sich auch in dem Extrakte desselben, im Lakriz findet. Man erhält ihn durch Ausfällen aus der Abkochung des Süssholzes auf Zusatz von Schwefelsäure und Entfernen der Säure vom Niederschlag durch etwas Alkali.

Weitere Stoffe, welche hierhin gehören, sind:

Quassiin (*Lignum Quassiae*), Columbin (*Rad. Columbo*), Smilacin (*Sarsaparilla*), Saponin (*Saponaria*) u. s. f.

Fragen über die indifferenten Stoffe.

Welche sind die gewöhnlichen Methoden der Darstellung von indifferenten Stoffen?

1) Man zieht das Material mit Alkohol aus und verdunstet die Lösung, wobei sich einige Körper als Krystalle abscheiden.

2) Man kocht das Material mit Wasser aus, entfernt durch ein lösliches Bleisalz den Theil von organischer Materie, welcher mit Blei unlösliche Verbindungen eingeht (Gerbsäure, Farbstoffe u. s. w.), entfernt das überschüssige Bleisalz durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, und dampft die Lösung zur Krystallisation ab. Oft dampft man die Lösung ab und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Die Entfernung des grössten Theils der organischen Materie aus den Lösungen durch Blei, Alkohol u. s. f. geschieht desshalb, weil sie die Krystallisation des Stoffes hindert, oder denselben so einhüllt, dass man ihn nicht aus dem Rückstande der Lösungen sammeln kann.

In welcher Beziehung steht der Harnstoff zu den Cyanverbindungen?

Er ist isomer dem cyansauren Ammoniak, und entsteht durch blosses Erwärmen einer Lösung dieses Salzes, daher der Harnstoff auch als anomales cyansaures Ammoniak bezeichnet wird.

Welcher Reagentien bedient man sich zur Entdeckung und Bestimmung des Harnstoffs?

Der Salpetersäure und besser der Oxalsäure; beide scheiden aus seiner alkoholischen Lösung den Harnstoff als schwerlösliche, salzartige Verbindung ab.

Welche Umwandlung erleidet das Amygdalin durch Emulsin?

Es zerfällt in Bittermandelöl, Blausäure, Ameisensäure und Zucker.

*Wie wird das Salicin durch Säuren und Emulsin zer-
setzt?*

Es zerfällt in Saliretin und Zucker.

Woran erkennt man Salicin?

Durch die rothe Farbe, welche concentrirte Schwefelsäure damit erzeugt.

Welches ist das Material zur Bereitung des Santonin?

Der sog. Wurmsaamen, semen Cynae, die Knospen der Artemisia santonica.

Auf welche Weise wird das Santonin gewonnen?

Durch Kochen mit Alkohol und Kalkmilch wird das Santonin gelöst, wobei hauptsächlich der Kalk wirksam ist. Sättigt man den Kalk mit einer Säure, so fällt das Santonin aus. Das unreine Santonin wird durch wiederholtes Auflösen in Alkalien und Ausfällen durch Säure rein erhalten.

Wie stellt man Mannit dar?

Durch Auskochen der Manna mit Alkohol, aus dem sich der Mannit beim Erkalten ausscheidet.

Wie unterscheidet sich der Mannit vom Zucker?

Er ist nicht fähig, die weingeistige Gährung einzugehen. Auch löst er sich nicht in kaltem Alkohol.

Indifferente, stickstofffreie Körper, sogenannte Kohlenhydrate.

Die hierher gehörigen Körper sind die Pflanzenschleime, das Amylum, die Zuckerarten und die Zellulose. In den äusseren Verhältnissen zeigen sie wenig Uebereinstimmung, da ein Theil organisirt, ein anderer krystallisirt, ein dritter amorph ist. Ebenso verschieden sind die Verhältnisse der Löslichkeit. Mehr Zusammenhang zeigt die Gruppe in ihrer Zusammensetzung und chemischen Beziehungen. Alle sind stickfreie Körper und bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die beiden letzten Elemente sind stets in solchem Verhältnisse vorhanden, in dem sie mit einander Wasser bilden, daher auch der Name Kohlenhydrate. Nichts desto weniger ist diese Benennung nicht ganz passend, da man gar keinen Grund hat anzunehmen, dass die Elemente als Wasser in der Verbindung sind; dies ist im Gegentheil sogar sehr unwahrscheinlich.

Namentlich zeigen der Zucker, das Amylum und die Zellulose einige Beziehungen zu einander. Schon im Pflanzenleben sehen wir mit Bestimmtheit, dass sie sich auseinander erzeugen, und auch der Chemiker ist im Stande, sie ineinander überzuführen. Ebenso gleichartig sind die Produkte ihrer Zersetzungen, namentlich die der Oxydation (durch Salpetersäure), indem bei letzterer die Bildung von Oxalsäure oder im günstigsten Falle von Ameisensäure (bei der Destillation mit Manganhyperoxyd, Schwefelsäure und Wasser) die Regel ist.

Die Pflanzenschleime stehen in der aufgestellten Gruppe sehr isolirt, vielleicht gebührt ihnen nicht einmal dieser Platz. Abgesehen von ihren genetischen Verhältnissen im Pflanzenreich, die jedoch noch sehr unklar sind, zeigen sie wenig Aehnlichkeit mit den übrigen hierher gehörigen Stoffen. Ihr Oxydationsprodukt ist die Schleimsäure, welche von der Oxalsäure sehr verschieden ist. Das einzige Gemeinsame mit den andern Körpern dieser Gruppe liegt in der Zusammensetzung und der chemischen Indifferenz.

Rücksichtlich ihrer physiologischen Bedeutung ist zu bemerken, dass sie für die Pflanze wahrhaft plastische Nahrungsmittel sind,

insofern die Zellulose das Grundgebäude derselben bildet und diese aus den übrigen entstehen kann. Auch hier machen die Schleime eine Ausnahme, da sie mit vielem Grund nicht allein nicht als Nahrungsstoffe, sondern sogar als Excrete betrachtet werden müssen. Für den thierischen Organismus sind alle nur Respirationsmittel, sie dienen vielleicht nur zur Erzeugung der thierischen Wärme, indem sie im Körper die Kohlensäure zu Wasser verbrennen. Die Zellulose ist jedoch als ein unverdaulicher Stoff nicht fähig, zur Ernährung der Thiere etwas beizutragen.

Am besten theilt man die Kohlenhydrate ein:

1. Amorphe.
 - Pflanzenschleime.
 - Amylumkörper.
2. Krystallisirte.
 - Zuckerarten.
3. Organisirte *).
 - Zellulose.

Amorphe Kohlenhydrate.

Pflanzenschleime, Gummiarten.

Sie kommen in der Natur als Excrete der Pflanzen theils in Zellen abgelagert, theils in grössern Massen in der Pflanze adhärend vor. Sie geben mit Wasser schleimige Mischungen, daher der Name Pflanzenschleime. Ihr Hauptcharakter ist der, dass sie mit Salpetersäure Schleimsäure geben (keine Oxalsäure). Man kann zwei Hauptarten nach dem Verhalten gegen Wasser unterscheiden:

- a. In Wasser lösliches Gummi.
 - b. In Wasser nicht lösliches, nur aufquellendes Gummi.
- a) Als Repräsentant der ersten Reihe erscheint das **Arabin**. Es findet sich im arabischen Gummi, welches von Mimosa- und Accacia-Arten abstammt. Es löst sich in Wasser vollständig auf. Aus seiner Lösung wird durch Kieselfeuchtigkeit (kieselsaures Kali) und durch Borax ein gallertiger Niederschlag gefällt.

*) Die Amylumkörper als organisirte anzusehn, ist wohl nicht gerechtfertigt, da ihre concentrische Lagen nur durch allmähliche Zufuhr von Aussen entstehen und diese sogar sehr unregelmässige Bildungen zeigen.

Die früher unter dem Namen „gelöstes Gummi α “ bekannten Pflanzenschleime sind nichts weiter, als Arabin.

b) In Wasser nicht lösliches, bloss aufquellendes Gummi. Bassorin, Cerasin. Hierher rechnet man das Traganthgummi, das Gummi, welches sich an Kirschbäumen abscheidet u. s. w. Sein Charakter ist bereits angegeben.

Die „Pflanzenschleime β ,“ welche früher aufgeführt wurden, unter denen man aufquellende Schleime aus Quittenkernen, Flohsaamen u. s. w. verstand, gehören zum Bassorin.

Amylumkörper, Stärkemehlarten.

In den Pflanzen erscheinen diese Körper als kleine runde, bald concentrisch geschichtete einzelne, bald mehrfach zusammengeflossene weisse Kügelchen in die Wandung der Zellen eingelagert. Zuweilen besitzen sie auch eine unregelmässige Gestalt.

Man kennt dreierlei Arten von Amylumkörper, das *Amylum* im engern Sinn (gewöhnliches Stärkemehl) Inulin und Lichenin. Sie haben das Gemeinsame, dass sie in kaltem Wasser unlöslich sind, und beim Kochen mit Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt werden.

Amylum. Gewöhnliches Stärkemehl. Kartoffelstärke. Es findet sich vorzugsweise in den Cerealien und den Kartoffeln, kommt aber fast in jeder Pflanze vor. Man bereitet es aus den Cerealien, indem man das von der Kleie befreite Mehl mit Wasser knetet und das dadurch suspendirte Stärkemehl entfernt. Aus den Kartoffeln, welche im grössten Maasstabe auf Stärkemehl verwerthet werden, gewinnt man es durch Zerreiben der Kartoffeln und Auswaschen. Den wässrigen Brei breitet man auf ein Sieb aus und lässt auf den Siebboden einen Wasserstrahl fallen, welcher das Stärkemehl mit sich reisst, während die Zellulose u. s. w. zurückbleibt. Das sich absetzende Stärkemehl sammelt man nach sorgfältigem Auswaschen und trocknet es.

Das *Amylum* ist ein weisses, feinkörniges Pulver. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in süssem Wasser erleidet es eine eigenthümliche Veränderung. Es quellen nämlich die Körner nach und nach auf und bilden zuletzt eine dickflüssige, gleichartige Masse, den sogenannten Kleister.

Diese Umwandlung glaubte man früher dadurch erklären zu können, dass man annahm, die Amylumkörner beständen aus einem löslichen Inhalt (Dextrin) und einer unlöslichen Hülle. Beim Kochen werde die Hülle gesprengt und es trete der lösliche Stoff aus. Allein neuere Untersuchungen, namentlich mikroskopische haben es auser allen Zweifel gesetzt, dass die Körner aus einer gleichartigen Masse bestehn, welche concentrisch in Schichten gelagert ist. Die einzelnen Schichten sind mit etwas Fett imbibirt, wesshalb sie sich beim Aufquellen von einander loslösen. Nach dem Ausziehen des Amylum mit Aether fällt jedoch dieses Phänomen weg, und man sieht unter dem Mikroskop leicht (namentlich bei Zusatz von etwas (Jodtinktur), dass durchaus keine Lösung eingetreten, sondern nur die ganze Masse aufgequollen ist.

Das Amylum ist vor allen ähnlichen Körpern, und namentlich von denen seiner Gruppe, dadurch ausgezeichnet, dass es mit Wasser zum Aufquellen gebracht und mit Jodtinktur befeuchtet, eine intensivblaue Farbe annimmt. Dieselbe rührt jedoch nicht von einer eigenen chemischen Verbindung her, sondern es breitet sich das Jod nur farbstoffartig über die Masse aus und kann durch Erhitzen wieder verjagt werden.

Feinere Sorten von Amylum kommen im Handel unter dem Namen Sago (Palmen), Arrowroot (*Marantha arundinacea*, die Wurzel) u. s. w. vor.

Veränderungen des Stärkemehls durch Agentien. Durch Diastase (s. Traubenzucker) wird es in Dextrin und später isomeren Traubenzucker umgewandelt. Durch blosses Erhitzen geht es in Dextrin über. Beim Kochen mit Salpetersäure liefert es Oxalsäure. Beim Kochen mit Wasser bildet sich Kleister. Aus diesem lässt sich durch Abdampfen kein Amylum wieder gewinnen.

Inulin. Dahlin. Es findet sich in den Knollen mancher Syngenesisten, namentlich Inula-Arten.

Ein weisses Pulver, dem gewöhnlichen Amylum ähnlich. Es löst sich nicht in kaltem, vollständig aber in heissem Wasser auf und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Dadurch unter-

scheidet es sich wesentlich vom vorigen. Auch giebt es mit Jod keine bemerkenswerthe Reaktion.

Auffallend ist die grosse Disposition des Inulin schon beim blossen Kochen mit Wasser in Dextrin und Traubenzucker überzugehen.

Lichenin (Moosstärke) ist der Bestandtheil der Lichen Islandicus, welcher beim Kochen eine Gallerte giebt. Es lässt sich nicht ganz rein darstellen. Man erhält es aus der kochenden Lösung durch Zusatz von Alkohol als pulverigen Niederschlag. Jod färbt es gelblich.

Dextrin *). Leikom.

Es steht einerseits ziemlich isolirt da, bildet aber anderseits ein Verbindungsglied zwischen den Amylumkörpern, den Pflanzenschleimen und Zucker. Von dem ersteren unterscheidet es sich durch seine Löslichkeit im Wasser, von den Schleimen durch seine Gährungsfähigkeit. Mit dem Zucker hat es viele Reaktionen (Fällung von Kupferoxydul bei der Trommerschen Zuckerprobe durch Kochen mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali) gemeinsam, wesshalb einige das Dextrin unter dem Namen *Stärke-zucker* zu den Zuckerarten stellen. Doch hat es keine Fähigkeit zu krystallisiren. (S. Alkoholgährung.)

Man stellt Dextrin dar durch Erhitzen des Stärkemehls bis auf 180° , oder durch Behandlung des Kleisters mit Diastase dar. Es bildet gelbe, gummiartige Massen, löst sich leicht in Wasser und geht beim Kochen mit Säuren oder durch Diastase schon bei gewöhnlicher Temperatur in Zucker über.

Krystallisirte Kohlenhydrate.

Zuckerarten.

Die hierher zu rechnenden Stoffe unterscheiden sich von den übrigen Kohlenhydraten durch die Fähigkeit auf Zusatz von Ferment die weingeistige Gährung einzugehn und sich in Wasser zu lösen. Diese Eigenschaft hat aber auch das Dextrin und es ist daher als Mittelglied zwischen den amorphen und krystallisirten

*) Der Name stammt von dexter, rechts, weil seine Lösung den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt.

Stoffen dieser Gruppe zu betrachten. Mit Salpetersäure geben sie beim Kochen ohne Ausnahme Oxalsäure, und bildet sich bei der Behandlung des Milchzuckers durch dieses Reagens daneben noch Schleimsäure.

Alle Zuckerarten, mit Ausnahme des Fruchtzuckers, sind krystallinisch. Sie kommen im Pflanzenreich fertig gebildet vor, nur der Milchzucker gehört dem Thierreich an. Sie sind alle isomer nach der Formel $(C^{12}H^{10}O^{10} + 2 \text{ aq})$.

Die Zuckerarten haben eine Reihe von Reaktionen mit einander gemeinsam. Die wichtigsten derselben, welche gewöhnlich zu ihrer Entdeckung gebraucht werden, sind folgende:

1. *Darstellung des Zuckers* aus der zu prüfenden Lösung. Dies geschieht stets so, dass man im Wasserbad abdampft, den trockenen Rückstand mit heissem Alkohol auszieht und die filtrirte Lösung zur Krystallisation verdunsten lässt.

2. *Tromner'sche Probe*. Man versetzt die auf Zucker zu prüfende Flüssigkeit schwefelsaures Kupferoxyd und darauf so viel Aetzkalilösung, dass sich der anfangs gebildete blaugrüne Niederschlag von Kupferoxydhydrat wieder gelöst hat. Alsdann kocht man die Probe in einem Reagircylinder, war Zucker zugegen, so scheidet sich rothes Kupferoxydul aus.

Der Vorgang hierbei ist der, dass sich das, im Kali aufgelöste, Kupferoxyd durch den Kohlenstoff des Zucker zu Kupferoxydul reducirt, während die dabei entstehende Kohlensäure an das Kali gebunden wird.

Zuweilen bekommt man (s. Harnanalyse) bei anhaltendem Kochen einen gelben Niederschlag, der nicht von Zucker herrührt, sondern von einem basischen Kupfersalz. Man kann übrigens die Abwesenheit von Zucker in solchen Fällen daraus schliessen, dass die Lösung trotz reichlichem Zusatz von Kali nicht klar wurde, während sie bei Gegenwart von Zuckerspuren vollständig hell und klar werden muss.

3. *Geistige Gährung*. Man setzt der Probe Hefe zu und beobachtet, ob sich Alkohol und Kohlensäure bilden.

4. *Humusprobe*. Man kocht mit Salzsäure zum Theil die Flüssigkeit ein. Es bildet sich bei Anwesenheit von Zucker ein schwarzer Fleck in Folge von Humusbildung.

5. *Kaliprobe*. Man kocht die Flüssigkeit längere Zeit mit

concentrirter Kalilauge und setzt später Salzsäure im Ueberschuss zu. Zucker verräth sich durch einen dabei sich erzeugenden stechenden Geruch, der an verbrannten Zucker (Caramel) erinnert.

Weniger zuverlässig sind nachstehende Reaktionen, die auch andere Kohlenhydrate zeigen.

6. *Gallenprobe*. Durch das Bilin der Galle wird bei Gegenwart von Zucker, auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure eine rothe Farbe erzeugt.

7. *Humusbildung* durch Eindampfen einer zuckerhaltigen Lösung mit einem Tropfen Schwefelsäure. Es zeigt sich dabei ein schwarzer Fleck.

Mit Sicherheit bekannt sind nur vier Zuckerarten: Trauben-, Rohr-, Frucht- und Milchezucker.

Traubenzucker (Krümelzucker, Honigzucker, Harnzucker). Kommt vor im Honig, der aus Traubenzucker und Fruchtzucker besteht. In den Excreten bei der Zuckerharnruhr. Krystallisirt in verworrenen, nicht deutlich erkennbaren Krystallgruppen. Er ist im reinen Zustande weiss, löst sich in $1\frac{1}{3}$ seines Gewicht Wasser, schmeckt süß (doch nicht so süß, als der Rohrzucker). Er ist der geistigen Gährung fähig. Wahrscheinlich gehn die übrigen Zuckerarten von der Gährung zuerst in Traubenzucker über.

Man stellt ihn dar aus dem Honig, aus dem kalter Alkohol den Fruchtzucker auszieht und den reinen Traubenzucker zurücklässt. Auch kann man ihn erhalten durch Kochen von Zellulose mit verdünnter Schwefelsäure und Abscheidung der Säure durch kohlensauren Baryt. Er bildet sich ferner durch Einwirkung von Diastase auf Amylum, wobei zuerst Dextrin erzeugt wird. Auch im Organismus entsteht er bei der Verdauung und ist im Blut der Pfortader, so wie in der Leber frisch getödteter Thiere nachzuweisen.

Rohrzucker findet sich in sehr vielen Pflanzen, namentlich kurz vor der Blüthezeit. Das gewöhnliche Material zur Darstellung bietet das Zuckerrohr und die Runkelrüben.

Aus dem ausgepressten Saft gewinnt man den Rohrzucker, indem man diesen mit Kalkhydrat versetzt, um die Säure abzu-

stumpfen (s. Mannit), und die Masse auf 70° erhitzt. Dabei scheidet sich das Pflanzeneiweiss in Gerinseln ab. Man trennt nur die Flüssigkeit vom Kalk und Eiweiss durch Koliren und dampft unter starkem Luftstrom (besser im luftverdünnten Raume) bei einer Temperatur ab, die den Siedepunkt nicht erreichen darf, weil sich sonst ein Theil Zucker in nicht krystallisirbaren verwandelt. Ist die Masse genugsam eingedickt, so lässt man sie erkalten und trennt den ausgeschiedenen, noch unreinen Zucker, von der Melasse (Syrup), indem man ihn auf einen durchlöcherten Boden eines Fasses schüttet.

Der rohe Zucker wird weiter gereinigt, dem „Raffiniren“ unterworfen. Behuf dieser Operation wird er mit wenig Wasser in Lösung gebracht und mit Thierkohle und Blut in der Wärme behandelt, alsdann einmal aufgekocht, um das Blut wieder zu coaguliren. Die zugesetzten Substanzen entziehen ihm den Farbstoff und sonstige Unreinlichkeiten. Die jetzt klare Lösung wird abgegossen und eingedampft (Melis), oder nochmals mit Thierkohle bis zur vollständigen Farblosigkeit behandelt und alsdann erst auf Zusatz von etwas Indigo (um einen schwach blauen Schein zu erzeugen) zur Krystallisation gebracht.

Der in grossen Krystallen gewonnene Zucker ist der sogenannte K a n d i s.

Der Rohrzucker krystallisirt in reinem Zustande in grossen farblosen, luftbeständigen Krystallen*). Er kommt aber auch in einer amorphen Modification, als sogenannter Gerstenzucker vor, der sich durch längeres Kochen des Rohrzuckers in wässriger Lösung bildet. Er schmeckt sehr süss, löst sich leicht im Wasser ($\frac{1}{2}$ seines Gewichts) und Alkohol. Vom Traubenzucker unterscheidet er sich durch seine Fähigkeit, grössere und deutlichere Krystalle zu bilden, auch wird er beim Erwärmen mit Kali nicht gelb.

Mit Basen verbindet er sich zu den Saccharaten, wovon das Kalksaccharat am bekanntesten ist, da es sich im rohen Melis findet und dem Zucker einen Beigeschmack ertheilt. Bemerkenswerth sind auch die Verbindungen mit Metalloxyden, welche sich

*) Der Hutzucker ist krystallisirt, aber in der Krystallisation gestört, daher nur ein Aggregat von feinen Krystallen.

in Alkalien lösen, daher manche Oxyde durch Kali bei Gegenwart von Zucker nicht gefällt werden.

Beim Erhitzen bräunt sich der Rohrzucker und geht unter Verlust von 1 At. Wasser in Caramel (sogenannter gebrannter Zucker) über.

Fruchtzucker ist nicht fähig zu krystallisiren, sondern bildet einen dicken Syrup. Er schmeckt sehr süß, löst sich sehr leicht in Alkohol. Er findet sich in vielen süßen Früchten, im Honig u. s. w. Man gewinnt ihn durch Ausziehen des Honigs mit kaltem Alkohol.

Milchzucker. Er ist das Produkt des thierischen Organismus, das Secret der Milchdrüse. Im Pflanzenreich kommt er nicht vor. Man gewinnt ihn aus der von Casein befreiten Milch (Molken), durch Eindampfen in grossen Krystallmassen und reinigt ihn durch Umkrystallisiren.

Grosse vierseitige, weisse Säulen, sehr hart, zwischen den Zähnen knirschend; schmeckt unbedeutend süß*). Er ist der schwerlöslichste Zucker (in 3 Th. heissem, 6 Th. kaltem Wasser löslich). Er ist der geistigen Gährung fähig, indem er zuvor in Traubenzucker übergeht, doch erfolgt diese sehr langsam. Mit Casein in der Wärme sich selbst überlassen, geht er in Milchsäure, beim Faulen des Caseins in Buttersäure über (die eine Art von Gährung). Die Bildung von Milchsäure in der gestandenen Milch veranlasst deren Coagulation durch die Ausscheidung des Casein. —

Von allen andern Zuckerarten unterscheidet sich der Milchzucker namentlich dadurch, dass er beim Kochen mit Salpetersäure neben Oxalsäure Schleimsäure liefert, welche Eigenschaft er mit den Pflanzenschleimen gemeinschaftlich hat.

Organisirtes Kohlenhydrat.

Zellulose.

Es ist der einzige Stoff dieser Gruppe, welche im organisirten Zustande erscheint. Die Zellulose ist die formgebende Grundsub-

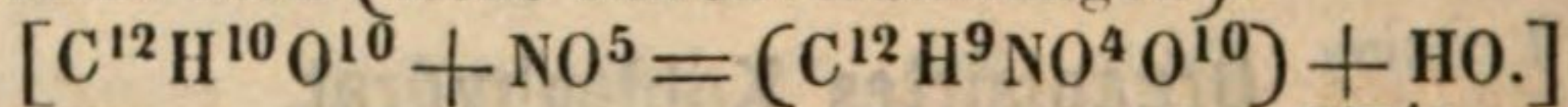
*) Im Handel kommt er in grossen, runden, weissen Drüsen vor, welche im Innern gemeinlich einen Faden oder ein Holzstück haben, welche man zur Beförderung der Krystallisation in die eingedampften Molken gelegt hat.

stanz der Pflanzenzelle und ist daher in jedem pflanzlichen Gebilde. In sehr reinem Zustande erscheint sie als Baumwolle, in feinen weissen Fasern, in den Pflanzen ist sie gewöhnlich gefärbt durch die sogenannte inkrustirende Materie (noch nicht genau bekannt).

Von allen Kohlenhydraten zeichnet sich die Zellulose durch ihre Indifferenz gegen Agentien aus. Sie ist in keinem Medium ohne Zersetzung löslich, und wird daher weder von Säuren, noch von Alkalien angegriffen, — lauter Eigenschaften, welche sie zur Vollführung ihrer Funktionen in der Pflanze, deren ganze Existenz auf ihr beruht, geschickt macht. Aus jeder Pflanze ist die Zellulose durch Auskochen mit verdünnter Salpetersäure, Auswaschen mit Wasser, sodann durch nochmaliges Kochen mit Kalilauge rein zu erhalten. Durch das Kochen mit Säuren und Alkalien werden die Salze, die unkrustirende Materie, die andern Kohlenhydrate, das Pflanzeneiweiss u. s. w. entfernt, daher die Zellulose rein zurückbleibt.

Früher glaubte man (Mulder), dass die Zellulose nach und nach Umwandlungen erleide, weil sie in der Pflanze mit Zunahme des Alters dunkler wird und nicht die Reaktionen der reinen Zellulose giebt. Allein diese scheinbaren Veränderungen beruhen auf einer Färbung durch fremde in die Fasern eingelagerte Stoffe, welche theils durch Säuren, theils durch Alkalien entfernt werden.

Die reine Zellulose ist daran zu erkennen, dass sie nach der Befeuchtung mit Jodtinktur, und späterem Zusatz von concentrirter Schwefelsäure eine schön blaue Färbung annimmt. — Mit sehr concentrirter Salpetersäure in der Kälte behandelt, verändert sich die Zellulose in der Art, dass 1 At. Wasserstoff aus derselben austritt, und durch 1 At. Untersalpetersäure ersetzt wird (siehe Nitronverbindungen).



Diese Nitroverbindung hat man Xylloidin (*Ξύλον*, Holz) genannt, sie ist bekannt unter dem Namen Schiessbaumwolle. Durch den Reichthum dieser Substanz an Sauerstoff, durch die geringe Haltbarkeit der Verbindung, so wie durch das Bestreben des Stickstoffs gasförmig zu entweichen, sind die Bedingungen zu der grossen Explosion gegeben, mit der die Substanz beim Anzünden oder durch heftigen Druck sich zersetzte.

Dieses Xylloidin löst sich in Aether auf und bildet damit eine dicke, sehr klebrige Masse, welche man desshalb als Klebemittel häufig anwendet, das Kolloidum. Beim Kochen mit Salpetersäure bildet sich kein Xylloidin, sondern Oxalsäure.

Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht die Zellulose nach und nach in Traubenzucker über.

Zu erwähnen ist noch die Umwandlung, welche die Zellulose bei der Fabrikation des Papiers erleidet. Sie beruht theils auf einer Art von Vermehrung, theils auf rein mechanischer Zermahlung, auf Entfaserung. Beide Einwirkungen veranlassen mit Wasser die Bildung einer breiartigen Masse, welche beim Trocknen das Papier liefert.

Fragen über die Kohlenhydrate.

Was begreift man unter „Kohlenhydrate“?

Ternäre, stickstofffreie Substanzen, welche Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss enthalten, wie sie Wasser bilden.

Welche Stoffe gehören zu dieser Gruppe?

Gummi-, Stärkemehl-, Zuckerarten und Zellulose.

Wodurch sind die Gummiarten charakterisirt?

Sie geben mit Wasser Schleime; durch Behandeln mit Salpetersäure liefern sie Schleimsäure.

Wie unterscheiden sich Arabin und Cerasin?

Das erste löst sich im Wasser, das zweite quellt darin nur zu einer schleimigen Masse auf.

Welcher Reagentien bedient man sich zur Erkennung des Arabin?

Der Lösung des Borax oder des kieselsauren Kali. Beide fallen aus seiner Lösung eine Gallerte.

Wie unterscheiden sich die Amylumkörper von den Gummi- und Zuckerarten?

Sie sind in kaltem Wasser unlöslich.

Wie stellt man das gewöhnliche Amylum dar?

Man wäscht dasselbe aus zerriebenen Kartoffeln oder dem Mehl der Cerealien aus, wobei das Amylum anfangs im Waschwasser suspendirt ist und später sich absetzt.

Wie gewinnt man Inulin?

Man kocht die Knollen von Inula- oder Dahlienarten mit Wasser aus. Aus der heiss durchgeseihten Abkochung scheidet es sich beim Erkalten aus.

Wie gewinnt man Lichenin?

Man fällt es aus der Abkochung des Isländischen Moores durch Alkohol aus.

Wie unterscheiden sich Amylum und Inulin?

Amylum löst sich nicht in heissem Wasser, sondern quillt nur auf, — Inulin löst sich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten aus. Amylum wird durch Jod blau, — Inulin nicht gefärbt.

Wie erkennt man das gewöhnliche Amylum?

Es wird durch Jod blau gefärbt.

Wie unterscheidet sich Lichenin von den andern Stärkemehlarten?

Es löst sich in kochendem Wasser und bildet eine Gallerte beim Erkalten. Durch Jod wird es nicht verändert.

Wie unterscheiden sich die Amylumkörper von den Gummiarten?

Mit Salpetersäure gekocht, liefern die ersteren Oxalsäure, die zweiten Schleimsäure. Durch kaltes Wasser werden die ersten nicht verändert, die zweiten geben damit Schleime.

Wodurch ist die Zellulose charakterisirt?

Sie ist durchaus unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, nur in concentrirten Säuren und Alkalien löst sie sich nach und nach unter Zersetzung. — Durch Jodtinktur und Schwefelsäure wird sie blau gefärbt.

Wie findet man Zucker in einer Auflösung?

Durch Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd, Aetzkali und Aufkochen entsteht ein rother Niederschlag von Kupferoxydul. — Durch Kochen mit Kali und Zusatz von Salzsäure entwickelt sich ein stechender Geruch. — Auf Zusatz von Hefe tritt geistige Gährung ein.

Wie unterscheidet sich Traubenzucker und Rohrzucker?

Ersterer wird in seiner Lösung durch Kochen mit Kali gelb, die Lösung des zweiten bleibt farblos. Der Traubenzucker bildet kleine und verworrene, der Rohrzucker deutliche Krystalle. Auch ist der Rohrzucker bei weitem süsser.

Was ist Karamel?

Zucker, der durch Erhitzen ein Atom Wasser verloren hat und dadurch in eine braune klebrige Masse von eigenthümlichem Geruch und bitter-süßem Geschmack umgewandelt ist.

Wie gewinnt man Milchzucker?

Durch Eindampfen der Molken.

Wie unterscheidet sich der Milchzucker von den übrigen Zuckerarten?

Er ist fast geschmacklos, liefert beim Kochen mit Salpetersäure neben wenig Oxalsäure, Schleimsäure, geht durch Einwirkung von Casein in Milchsäure und Buttersäure über.

Welches sind die wesentlichsten Bestandtheile des Honig?

Der Traubenzucker (fester) und der Fruchtzucker (flüssiger Theil).

Wie gewinnt man aus dem Honig Traubenzucker?

Durch Entfernung des Fruchtzuckers mittelst Alkohol bleibt der Traubenzucker zurück.

Was ist die Schiessbaumwolle?

Zellulose, in der 1 At. H. durch 1 At. NO^4 ersetzt ist.

Was ist Dextrin?

Ein amorphes Kohlenhydrat, das sich im Wasser zu einem

Schleime löst, nicht süß schmeckt, Kupferoxyd in der Tronnerschen Probe reducirt, durch Diastase in Zucker übergeht, mit Salpetersäure Oxalsäure liefert.

Wie unterscheidet sich Dextrin von den Gummiarten?

Es liefert durch Salpetersäure keine Schleimsäure.

Wie unterscheidet es sich von den Zuckerarten?

Es ist nicht fähig, die geistige Gährung einzugehn, sondern muss zuvor durch Diastase in Zucker verwandelt werden.

Wie wird Dextrin bereitet?

Durch Erhitzen des Amylum auf 180° , durch Einwirkung der Diastase auf Stärkemehl in niederer Temperatur.

Pektinkörper.

Man begreift unter dieser Gruppe eine Anzahl polymere Verbindungen, die den Kohlenhydraten sich nähern, jedoch etwas mehr Sauerstoff besitzen ($C^8H^5O^7 +$ Wasser in verschiedener Anzahl von Atomen) und zum Theil einen schwach sauren Charakter haben. Solche Körper sind Pekin, pektinige Säure, Pektinsäure u. s. w. Sie können durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien in einander übergehn.

Die meisten dieser Pektinkörper kommen im Fruchtmarm mancher Gallerte liefernder Pflanzen, so wie in den Rüben, Möhren u. s. w. vor. In den meisten Gallerten ist Pektinsäure enthalten.

Die Pektinsäure gewinnt man durch Kochen der Möhren mit Kali und Auscheiden der Säure durch eine Mineralsäure. Die Pektinsäure scheidet sich dabei als Gallerte aus.

Alkohole und ihre Ableitungen.

Ursprünglich verstand man unter „Alkohol“ den Weingeist. Durch Anwendung der Radikaltheorie auf diese Körper wurde er angesehen als das Oxydhydrat eines Radikals C^4H^5 . Nach und nach lernte man mehrere analoge Körper kennen, welche sich gleichfalls als Oxydhydrate eines hypothetischen Kohlenwasserstoffs nach der Formel $C^nH^{(n+1)}$ ansehen lassen und man hat auch auf sie den Namen Alkohol ausgedehnt.

Man kann daher den Begriff „Alkohol“ definiren als das Oxydhydrat eines Kohlenwasserstoffs, welcher 1 At. Wasserstoff mehr, als Kohlenstoffatome enthält. Alle die angenommenen Radikale selbst sind noch hypothetisch.

Die bis jetzt mit Sicherheit bekannten Alkohole sind, wie aus der Definition folgt, stickstofffreie, ternäre Körper. Sie sind indifferent, gehen aber nach Abgabe ihres Hydratwassers in einfache Oxyde des betreffenden Radikals über, welche eine basische Tendenz besitzen. Sie sind keine eigentliche organische Basen, denn es fehlt die alkalische Reaktion, aber es bilden diese Oxyde mit Säuren neutrale salzartige Verbindungen.

Der Weinalkohol liefert nach Abgabe seines Hydratwassers das Oxyd des Radikals Aethyl, den Aether, welcher Name mit der Ausdehnung des Begriffs Alkohol auch auf alle analogen Verhältnisse angewandt wird, so dass man von einem Aethyläther, Methyläther, Amyläther u. s. w. spricht.

Beistehendes Schema soll durch ein Beispiel die Beziehungen der besprochenen Körper zu einander deutlich machen.

Radikal.	Oxyd. Aether.	Oxydhydrat. Alkohol.
$C^n H^{n+1}$	$(C^n H^{n+1}) O$	$(C^n H^{n+1}) O + HO$
Radikal Aethyl	Oxyd des Aethyl, Aethyläther.	Oxydhydrat des Aethyl. Aethylalkohol.
$(C^4 H^5)$	$(C^4 H^5) O$	$(C^4 H^5) O + HO.$

Aus dem Radikal der Alkohole können 2 At. Wasserstoff austreten, so dass ein neues Radikal nach der Formel $C^n H^n - 1$ entsteht. Von diesen Radikalen sind keine Oxyde bekannt, aber Oxydhydrate n. d. F. $(C^n H^n - 1), O + HO$. Begreiflich enthalten diese Oxydhydrate auch 2 At. H weniger, als die des ersten Radikals $(C^n H^{n+1})$ und man hat sie deshalb „Aldehyde“ (Alcohol dehydrogenatus) genannt.

Jedes Aldehyd vermag 2 At. Sauerstoff aufzunehmen und geht dadurch in eine Säure $(C^n H^n - 1), O^3 + HO$ über.

Ursprüngliches Radikal. (Alkoholradikal)	Oxydhydrat. (Alkohol)	Abgeleitetes Radikal. (Aldehydradikal)
$C^n H^{n+1}$	$(C^n H^{n+1}) O + HO.$	$C^n H^n - 1$
$C^4 H^5$ Aethyl	$(C^4 H^5) O + HO.$ Aethylalkohol	$C^4 H^3$ Acetyl
Oxydhydrat Aldehyd.		Säure, die dem neuen Ra- dikal entspricht.
$(C_n H^n - 1) O + HO.$		$(C_n H^n - 1) O^3 + HO$
$(C^4 H^3) O + HO$ Acetyl- hydrat - Aethylaldehyd.		$(C^4 H^3) O^3 + HO$ Essigsäure-Acetylsäure.

Die wichtigsten der hierhin gehörenden Verbindungen sind: der Aethylalkohol (Weingeist), Methylalkohol (Holzgeist), Amylalkohol (Fuselöl).

1. *Aethylalkohol* (Weingeist, Weinalkohol). Er ist das Oxydhydrat eines Radikals Aethyl ($C^4 H^5$), hat demnach die Formel $(C^4 H^5) O + HO$. Der Weinalkohol ist das Produkt der sogenannten geistigen Gährung des Zuckers, durch welche der Zucker in Alkohol und Kohlensäure zerfällt (1 At. Zucker = $C^{12} H^{12} O^{12} = 2 (C^4 H^5 O + HO)$ und $C^4 O^8$, d. h. 2 At. Alkohol + 4 At. Kohlensäure).

Darstellung. Man setzt einer Zuckerlösung zur Einleitung der Gährung Hefe zu und überlässt sie bei einer Temperatur von etwa 15^0 sich selbst. Als bald steigen Bläschen von Kohlensäure als Zeichen des eingeleiteten Processes auf, welcher als beendet angesehen werden kann, wenn keine Kohlensäure mehr entwickelt wird. Den gebildeten, mit Wasser und Hefe noch vermischten Weinalkohol unterwirft man der wiederholten Destillation. So erhält man einen mit wenig Wasser verdünnten Alkohol, dem man durch nochmalige Destillation über Chlorcalcium oder Aetzkalk alles Wasser entziehen kann.

Der wasserfreie Alkohol ist eine wasserhelle Flüssigkeit von durchdringendem, belebenden Geruch, brennenden Geschmack. Spec. Gew. 0,792.

Er siedet schon bei 78° C. Durch Zusatz von Wasser nimmt sein spec. Gewicht zu, sein Siedepunkt erhöht sich und sein Geschmack wird weniger brennend. Der Alkohol ist äusserst brennbar und brennt beim Anzünden mit blauer Flamme. Mit Wasser und Aether mischt er sich in allen Verhältnissen.

Der Spirit. vini rectificatissimus der Officinen ist ein Alkohol, der etwa 15% Wasser enthält. Der Sp. vini rectificatus ist ein Gemisch von fast gleichem Volum Alkohol und Wasser, wenig stärker als der Branntwein.

Bereitung der alkoholischen Getränke.

Nur eine Alkohol haltende Flüssigkeit, der Rum wird durch Destillation des gegohrenen Zuckers direkt gewonnen. Gewöhnlich macht man die alkoholischen Getränke aus Stärkemehl haltigem Material, indem man zuerst das Amylum durch Zusatz von Dyastase in Zucker überführt. Je nach dem angewandten Material nennt man den erhaltenen Alkohol Getreide- oder Kartoffelbranntwein, welche beide durch in der Gährung gebildete, ätherisch-ölige Stoffe, s. g. Fuselöle verunreinigt sind. Diese Fuselöle sind für die alkoholischen Genussmittel in Rücksicht auf Geruch, Geschmack und Wirkung sehr unangenehme Beimischungen, die man durch Schütteln mit frisch ausgeglühter Kohle und nochmaliger Destillation des von der Kohle geschiedenen Alkohol entfernen kann.

Der Wein ist ein wenig Alkohol haltendes Getränk, das Produkt der geistigen Gährung des Traubenzucker haltenden Saftes der Trauben. Er enthält ausser Alkohol noch die anorganischen Bestandtheile des Traubensaftes, so wie später zu erwähnende Aetherarten, welche ihm das Arom verleihen.

Bier ist das schwächste, alkoholische Genussmittel. Es enthält neben Alkohol, Dextrin, Zucker, anorganische Bestandtheile und etwas ätherisches Oel. Die Hauptmomente bei seiner Darstellung sind folgende. Man weicht Gerste im warmen Wasser ein und überlässt sie sich selbst bis zur Entwicklung der Keime. Beim Keimen der Pflanzen entsteht jene eigenthümliche Substanz, welche die Eigenschaft besitzt, Amylum in Zucker überzuführen,

die Diastase. Sie veranlasst, dass sich der grösste Theil des Amylum der Gerste in Dextrin und Zucker verwandelt. Haben die Keime etwa die Grösse des Kerns erreicht, so unterbricht man die Keimung, da zur weiteren Entwicklung der Pflanze Dextrin und Zucker selbst verbraucht und zersetzt werden, durch Zerkleinern des gekeimten Getreides und Austrocknen desselben. Man nennt das so erhaltene Präparat das Malz. Zur Bierbereitung wird eine Portion Malz mit Wasser zuerst erhitzt, um durch die Diastase den Rest des Amylum in Dextrin und Zucker zu verwandeln und kocht alsdann eine Zeit lang die Masse aus. Gegen das Ende der Operation setzt man der Masse einen Antheil Hopfen zu. Dieser giebt durch das ätherische Oel und Lupulin, welche er enthält, dem Bier einen angenehmen aromatischen Geschmack und bewirkt zugleich dessen Haltbarkeit, indem das ätherische Oel den Alkohol vor Oxydation (Essigbildung) und somit das Bier vor dem Sauerwerden schützt.

Diastase.

Am besten lässt sich hier erörtern, was man unter Diastase versteht. Dieser Stoff ist bis jetzt noch nicht für sich dargestellt worden, wir kennen ihn bloss in einem Gemisch, welches der wässrige Auszug der gekeimten Gerste liefert. Dieser Auszug hat nämlich die Fähigkeit Amylum sehr rasch in Dextrin und Traubenzucker durch eine Art Gährung überzuführen, welche Eigenschaft der sogenannten Diastase zugeschrieben wird. Uebrigens bildet sich dieser Stoff bei jeder keimenden Pflanze und dient in derselben zu demselben Zweck, wie in der Technik, indem er dem jungen Pflänzchen durch die Verwandlung des unlöslichen Amylum des Saamens in Dextrin und Zucker die ersten nothwendigen Nahrungsmittel liefert.

Aethyloxyd. (Aether des Aethylalkohol. Aether. $(C^4H^5)O$).

Der seines Hydratwassers beraubte Alkohol des Aethyloxyd, ist in vielen Beziehungen als eine organische Basis zu betrachten. Es verbindet sich mit Säuren und Haloiden, wie diese und lässt sich durch stärkere Basen aus seinen Verbindungen als Hydrat (Alkohol) wieder ausscheiden. Von den Alkaloiden unterscheidet

es sich aber wesentlich durch den Mangel an alkalischer Reaktion, und durch den Umstand, dass es gegen einige starke Säuren als Paarling auftritt, damit eigenthümliche gepaarte Säuren erzeugt. In diesen gepaarten Säuren ist weder Aethyloxyd noch die betreffende Säure durch Reagentien nachzuweisen. Bei Einwirkung von höherer Temperatur können sie nicht bestehen, sondern zerfallen in Aethyloxyd und Säure, wobei das erste wegen seiner grossen Flüchtigkeit entweicht. Dieses Verhältniss giebt daher ein Mittel für die Darstellung des Aethyloxyds an die Hand; wir haben nur nöthig eine gepaarte Aethersäure darzustellen, und diese der Destillation zu unterwerfen, wobei der Aether als Destillat erhalten wird. Ehe wir daher den Aether selbst abhandeln, wollen wir die gepaarten Säuren betrachten.

Hauptsächlich sind es Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsensäure, welche sich mit dem Aethyloxyd paaren, doch ist bereits eine sehr grosse Menge von Aethersäuren bekannt. Da die Aetherschwefelsäure allein von praktischem Interesse ist, so soll diese allein erwähnt werden.

Mischt man zu concentrirter Schwefelsäure einen stärkeren Alkohol und erwärmt das Gemisch mässig stark, so finden wir, dass sich eine saure Verbindung gebildet hat, welche nicht mehr durch Barytsalze gefällt wird, also keine Schwefelsäure mehr enthält. Im Gegentheil bildet diese Säure ein Barytsalz, welches in grossen Krystallen zu erhalten ist, das sich leicht in Wasser löst und in dessen Lösung Schwefelsäure einen Niederschlag hervorbringt. Diese gepaarte Säure heisst Aetherschwefelsäure (Schwefelweinsäure). Sie lässt sich betrachten als ein saures Aethyloxydsalz, als schwefelsaures Aethyloxyd + schwefelsaurem Wasser. Für das Wasser kann ein Atom einer Basis eintreten z. B. Baryt, und es entsteht gewissermassen ein Doppelsalz von schwefelsaurem Aethyloxyd + schwefelsauren Baryt. ($\text{Ae O, SO}^3 + \text{Ba O, SO}^3$).

Wie schon oben angegeben, kann die Aetherschwefelsäure (so wie auch ihre Verbindungen mit Basen) nicht bei einer hohen Temperatur bestehen und erhitzt man daher über 120^0 , so zerfallen sie in der Art, dass Aethyloxyd sich ausscheidet und verflüchtigt, während schwefelsaures Wasser zurückbleibt.

Man stellt (nach dem Gesagten) den Aether dar, indem man Schwefelsäure und Alkohol mischt, und das Gemisch der Destillation unterwirft. Da der übergehende Aether sehr flüchtig ist, so muss das Destillat sorgfältig abgekühlt werden. —

Aus der Theorie über die Aetherbildung und den ätherschwefelsauren Salzen folgt, dass die Schwefelsäure unverändert sich wieder abscheiden muss, nachdem der Aether entwichen ist, und dass man sie daher von Neuem zur Aetherbereitung benutzen kann. Man hat diesen Umstand dazu angewendet eine Aetherdestillation in der Weise zu unterhalten, dass stets durch ein Trichterrohr der Retorte, welche die erhitzte Ätherschwefelsäure enthält, Alkohol regelmässig in dem Grade zutropft, als Aether abdestillirt. Es bildet sich so stets neue Ätherschwefelsäure, später Aether und die Operation kann so lange fortgesetzt werden, wie man will, um so eher, als das Wasser (das Hydratwasser des Äthyl-oxyds) mit dem Aether abdestillirt und also die Schwefelsäure immer concentrirt bleibt.

Das so erhaltene Äthyloxyd (Aether) ist noch nicht rein, sondern enthält noch Alkohol und schweflige Säure, ersterer destillirt direkt über, die zweite rührt von Reduktion eines Theils der Schwefelsäure auf Kosten des Kohlenstoffs im Äthyl her. (Es entweicht dabei Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffgas.)

Man reinigt den Aether durch Schütteln mit Kalkwasser. Das Wasser entzieht den Alkohol, der Kalk die schweflige Säure. Nach der Reinigung lässt sich der obenauf schwimmende Aether abnehmen, nöthigenfalls nochmals destilliren.

Der Aether ist eine farblose, sehr leichte (0,71 sp. Gew.), flüchtige (siedet b. 35°), durchdringende, fast betäubend riechende Flüssigkeit von brennend süsslichem Geschmack. Bei der Verdunstung entsteht eine beträchtliche Erniedrigung der Temperatur. Er ist höchst brennbar und explodirt, wenn er mit Luft gemengt angezündet wird. In Wasser ist der Aether fast unlöslich, dagegen lässt er sich mit Alkohol in allen Verhältnissen mischen. Er löst viele Stoffe, wie Schwefel, Phosphor, Kautschuck u. s. w. auf. Der Aether tritt zwar in manchen Verbindungen als Basis auf, sättigt gleichfalls die Säuren vollständig, ist aber für sich neutral und verbindet sich nicht direkt mit Säuren. Berzelius

hat desshalb angenommen, dass Aether in 2 isomeren Verbindungen vorkomme.

Kritik der Aethertheorie.

Die von Liebig und Wöhler angenommene, eben auseinander-gesetzte Theorie ist auf den ersten Anblick so einfach, dass man kaum an ihrer Richtigkeit zweifeln kann. Allein einige erhebliche Einwürfe können nicht beseitigt werden. Ein Umstand, der gegen diese Theorie spricht, ist die Möglichkeit aus Alkohol Aether ohne Zusatz einer Säure zu erzeugen, z. B. durch Destillation mit Chlorzink, Chlorzinn u. a.; hier kann freilich nicht die Rede von Bildung einer Aethersäure sein. Auch ist auf dem ersten Anschein der Umstand, dass das freiwerdende Aethyloxyd kein Wasser wiederum aufnimmt (Alkohol wieder wird), sondern Aether bleibt, eine wichtige Entgegnung. Allein diese Thatsache spricht nicht gegen die Theorie, da ja auch in der anorganischen Chemie sich Analogien finden. So kann z. B. seines Wassers beim Kochen beraubtes Kupferoxyd durch Zusatz von Wasser nicht wieder in Kupferoxydhydrat übergehen.

Neben dieser Theorie sind noch einige andere Ansichten über die Aetherbildung geltend gemacht. So sieht Berzelius den ganzen Vorgang als eine unerklärliche Contactwirkung an. Andere meinen die Schwefelsäure entziehe dem Alkohol nur Wasser in Folge ihrer grossen Verwandtschaft zu demselben, allein hier träfe die Bildung des Aethers durch Chlorzink nicht zu, es müsste demnach sogar besser Chlorkalcium wirken, welches gar keinen Aether erzeugt. Alle diese Erklärungen halten die Kritik weniger aus, als die Liebig-Wöhler'sche, daher auch diese fast allgemeine Anerkennung gefunden hat.

Produkte, welche bei der Aetherbereitung auftreten. Schwefelsaures Weinöl. Aetheröl, Aetherin.

Ausser der Schwefelweinsäure, schwefligen Säure, Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas, deren Entstehungsweisen im Laufe der Abhandlung schon erörtert sind, kommt noch ein interessantes Product vor, das schwefelsaure Weinöl, auch schwefelsaures Aetheröl genannt. Dieser ölartige, farblose, oder schwach grünlich gefärbte Körper schwimmt auf dem Rückstande in der Retorte und besteht aus Schwefelsäure, Aethyloxyd und einem

Kohlenwasserstoff, er lässt sich betrachten als $(C^4H^5)O$, $SO^3 + (C^4H^1)$, SO^3 . Er zerfällt nämlich beim Behandeln mit Wasser in Schwefelweinsäure und in einen flüssigen Kohlenwasserstoff (C^4H^4) , Aetheröl, leichtes Weinöl genannt.

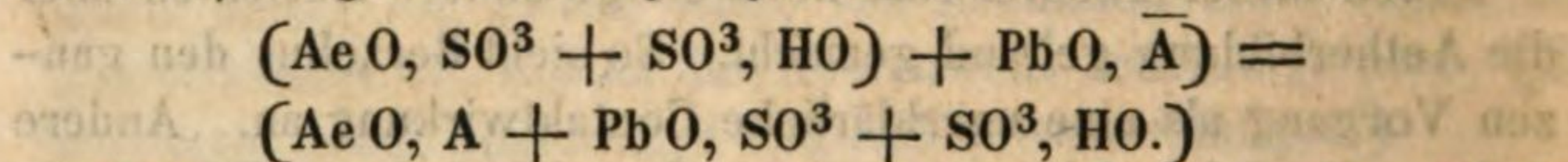
Das Aetheröl zerfällt selbst bei längerer Berührung mit Wasser in zwei isomere Formen, eine bleibt flüssig und eine wird fest; die feste ist als Aetherin bekannt.

Neutrale Verbindungen von Aethyloxyd mit Säuren, sogenannte neutrale Aethersalze und Aethylhaloidverbindungen.

Fast mit allen Säuren kann sich das Aethyloxyd verbinden. Die Verbindung erfolgt sehr selten direkt (wie bei neutralem, schwefelsaurem Aethyloxyd), sondern auf Umwegen.

Die Darstellung der Aetherarten lässt sich auf verschiedene Weise bewerkstelligen. Nicht eine einzige Methode ist für die Darstellung aller Verbindungen passend, bald kommt die eine, bald die andere in Anwendung.

- 1) Durch Destillation von Alkohol mit der betreffenden Säure.
- 2) Durch doppelte Wahlverwandschaft mit Aetherschwefelsäure. So z. B. giebt Aetherschwefelsäure, mit essigsaurem Blei destillirt, essigsaures Aethyloxyd und schwefelsaures Blei.



- 3) Durch Destillation eines Salzes der betreffenden Säure mit Alkohol und Schwefelsäure.
- 4) Durch Sättigung des Alkohols mit salzsaurem Gas, Zusatz der betreffenden Säure und Destillation. Hier unterstützt die Salzsäure schwächere Säuren, daher die Methode zur Darstellung organisch saurer Aetherarten benützt wird.

Die Verbindungen der Haloide mit Aethyl werden theils durch Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf Alkohol, theils durch Wahlverwandschaften gewonnen.

Schwefelsaures Aethyloxyd. a. Neutrales (AeO, SO^3) . Entsteht durch Zusammenbringen von Aethyloxyd und wasserfreier Schwefelsäure in der Kälte. Die Mischung wird dabei dickflüssig; auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Verbindung als eine öartige Flüssigkeit ab, die sich bei Vorsicht unzersetzt destilliren lässt. Es besitzt einen scharfen Geruch und Geschmack.

b. Saures, schwefelsaures Aethyloxyd; s. Aetherschwefelsäure.

Salpetersaures Aethyloxyd bildet sich bei der Destillation von Salpetersäure, Alkohol und Harnstoff. Letzterer dient dazu, die auftretende, salpetrige Säure zu entfernen, da sich sonst keine salpetersaure, sondern die folgende Verbindung bildet.

Salpetrigsaures Aethyloxyd wird durch Destillation von Salpetersäure mit Alkohol erhalten (diese Methode ist wegen Möglichkeit von Explosion gefährlich) oder man leitet salpetrige Säure in starken Alkohol. Eine Verdünnung dieses Präparats ist der Spiritus nitrico-aethereus (Sp. nitri dulcis) der Officinen. Enthält stets etwas Aldehyd; besitzt einen angenehm ätherischen Geruch und Geschmack.

Kieselsaures Aethyloxyd bildet sich durch Einwirkung von Chlorsilicium auf Alkohol. Eine farblose, brennend schmeckende Flüssigkeit, die sich unzersetzt destilliren lässt. Mit Wasser längere Zeit in Berührung scheidet sich Kieselerdehydrat aus.

Kohlensaures Aethyloxyd entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Oxalsäure.

Margarin- und stearinsaures Aethyloxyd sind ölartige Verbindungen, die sich nicht unzersetzt verflüchtigen.

Oenantsaures Aethyloxyd ist das Bouquet der Weine.

Buttersaures Aethyloxyd ist das Aroma des Rum, besitzt einen fein aromatischen Geruch.

Valerianasäures Aethyloxyd dem vorigen ähnlich, vielleicht das angenehme Aroma mancher Obstsorten.

Darstellung geschieht durch Destillation der betreffenden Säure mit Alkohol, auf Zusatz von Schwefelsäure.

Essigsäures Aethyloxyd. Man destillirt essigsäures Kali mit Alkohol und Schwefelsäure. — Das Resultat ist eine sehr angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, die sich in Wasser löst. Sie ist sehr brennbar. Wahrscheinlich kommt der Essigäther in manchen feinen Obstsorten und Weinen vor.

Chloräthyl (Aece), leichter Salzäther. Man erhält ihn durch

Destillation von Alkohol mit Salzsäure. Ein sehr flüchtiger, farbloser, schwach nach Knoblauch riechender Aether.

Bromäthyl u. s. w. wie Chloräthyl.

Aethyl und Schwefel.

Das *Schwefeläthyl* wird dargestellt durch Wahlverwandschaft, indem man ätherschwefelsauren Kalk mit Schwefelkalium der Destillation unterwirft. $(\text{Ae O}, \text{SO}^3 + \text{Ca O}, \text{SO}^3) + \text{K S} = (\text{KO}, \text{SO}^3 + \text{Ca O}, \text{SO}^3) + \text{Ae S}$. Eine farblose Flüssigkeit, von angenehmem, an Asa foetida erinnernden Geruch.

Man kennt noch höhere Schwefelungsstufen, z. B. das dreifach Schwefeläthyl, Thialöl (Ae S^3), eine öartige, übelriechende Flüssigkeit.

Die Schwefeläthyle können mit andern Schwefelverbindungen sich zu einer Art von Doppelsalzen verbinden.

Wie es in der anorganischen Chemie Schwefelbasen giebt, welche sich mit freiem Schwefelwasserstoff verbinden, so dass Schwefelalkalimetall - Schwefelwasserstoff (z. B. $\text{KS} + \text{HS}$) entsteht, so kann sich auch Schwefeläthyl mit Hydrothion verbinden. Man erhält die Verbindung durch Destillation der entsprechenden Baryumverbindung (Baryumsulfhydrat, $\text{Ba S} + \text{HS}$) mit ätherschwefelsaurem Kalk als eine öartige, höchst übelriechende Flüssigkeit, die man Mercaptan genannt hat (von mercurius und capere, weil sie das Quecksilberoxyd rasch in Schwefelquecksilber verwandelt). Mit Metalloxyden in Berührung verwandelt es diese leicht in Schwefelmetalle.

Im Mercaptan kann der Wasserstoff des S durch Metall ersetzt werden, so dass Schwefeläthyl + Schwefelmetall entsteht.

Aldehyd des Weinalkohol (Acetyloxydhydrat).

Wie schon oben angegeben wurde, bilden alle Alkohole ein Aldehyd, indem sie 2 At. H verlieren, so dass sie als Oxydhydrate eines neuen Radikals betrachtet werden können. Aus dem Aethyl-oxydhydrat (C^4H^5), $\text{O} + \text{HO}$ wird Acetylhydrat (C^4H^3) $\text{O} + \text{HO}$.

Man gewinnt die Aldehyde durch Destillation des betreffenden Alkohol mit einer oxydirenden Substanz, welche 2 At. H entzieht. Am besten erhält man sie durch Destillation des Alkohol

mit Schwefelsäure und Braunstein, oder mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Der *Aldehyd* des Weinalkohol wird, wie oben angegeben, erhalten. Er stellt eine wasserhelle, sehr flüchtige, angenehm, erquickend riechende Flüssigkeit dar. Er ist sehr brennbar. Mit Ammoniak bildet er eine krystallinische, weisse Verbindung. Der Aldehyd hat grosse Neigung, Sauerstoff aus der Luft anzu ziehen und sich dadurch in die Säure des Acetyl, die Essigsäure zu verwandeln.

Man erkennt den Aldehyd an seiner Fähigkeit, edle Metalle zu reduciren und sich dadurch in Essigsäure zu verwandeln. Daher fällt er aus der Lösung des salpetersauren Silberoxyd metallisches Silber.

Essigsäure (Acetylsäure $(C^4 H^3) O^3 + HO$).

Sie ist die Säure, welcher dem Aethylalkohol nach der bekannten Veränderung angehört, die Säure des Acetyl. Sie entsteht aus dem Weinalkohol stets dadurch, dass zuerst Aldehyd sich bildet und später durch weitere Oxydation Essigsäure.

Die Essigsäure kommt häufig in der Natur vor, bildet sich bei der trocknen Destillation von organischen, namentlich stickstofffreien Stoffen, hauptsächlich aber aus Aethylalkohol durch Oxydation. Die Essigsäure kann auf mehrfache Weise dargestellt werden a) aus dem bei der trockenen Destillation als Nebenprodukt gewonnenen Holzessig. Man bindet denselben an eine Basis (Bleioxyd), reinigt das entstandene Salz durch Umkrystallisiren und gewinnt die reine Essigsäure wieder durch Destillation des Salzes mit concentrirter Schwefelsäure. — Gewöhnlich bedient man sich des in Fabriken auf solche Weise dargestellten essigsauren Bleioxyd (Bleizucker).

Die auf diese Weise erhaltene Essigsäure (das erste Hydrat) ist die Stärke, welche man überhaupt darstellen kann, da mit Entziehung des nothwendigen Constitutionswassers die Essigsäure zerfällt.

Die reine, concentrirte Essigsäure ist eine wasserhelle, dickflüssige Flüssigkeit, in der Kälte Krystalle bildend (*Acidum aceticum glaciale*). Sie riecht stechend, schmeckt sehr sauer,

ätzt die Haut schwach unter Erregung eines heftigen Beissens. Sie ist eine ziemlich starke Säure, die einige anorganische Säuren aus ihren Verbindungen auszutreiben vermag. Ihre Salze sind meist leichtlöslich (Quecksilberoxydul - Silberoxydsalz und einige andere sind schwerlöslich). Durch trockene Destillation der essigsauren Salze erhält man eine angenehm, schwach brenzlich riechende Flüssigkeit, das Aceton.

b. Eine verdünnte Essigsäure gewinnt man direkt durch Oxydation (Verwesung) des Alkohol. Diese verdünnte Essigsäure ist unter dem Namen „Essig“ im Haushalt gebräuchlich. Die Darstellung des gemeinen Essigs, die Schnell essigfabrikation wird folgendermassen vorgenommen.

Man schichtet in Fässer mit durchlöchertem Boden Hobelspähne. Zwischen den einzelnen Schichten sind an der Aussenwand Luftzüge durch eingelegte Röhren angebracht, so dass stets ein Sauerstoffstrom (Atmosphäre) über die Hobelspähne streichen kann. Durch eine eigenthümliche Vorrichtung lässt man nun langsam Alkohol über die Schichten tröpfeln, welcher sich durch den Luftstrom oxydirt, zuerst in Aldehyd, dann in Essigsäure verwandelt wird und durch die Löcher des Bodens abläuft. Wird mehrere Mal die Operation wiederholt, so ist aller Alkohol in Essigsäure übergegangen. Die Holzspähne, welche schon mehrere Mal zu dieser Operation gedient haben, befördern die Operation augenscheinlich mehr, als frische, wesshalb sie vielleicht eine fermentartige Einwirkung auf den Process ausüben.

— *Weinessig* nennt man den durch Oxydation des Weines erhaltenen Essig, welcher zum Theil noch das Aroma des Weines behalten hat.

Verbindungen der Essigsäure. Essigsaure Salze.

(Sie sind meistens in Wasser leicht löslich, doch ist das Silberoxyd - und Quecksilberoxydsalz schwer löslich. Man benützt daher das salpetersaure Silberoxyd und das salpetersaure Quecksilberoxyd, um Essigsäure in den Salzen nachzuweisen. Beide geben einen perlmutterglänzenden, schuppigen Niederschlag, wenn die Lösungen nicht zu verdünnt waren.

Mit Sicherheit erkennt man die essigsauren Salze daran, dass

sie mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, den stechenden Geruch der Essigsäure, auf Zusatz von Weingeist beim Erhitzen, den angenehmen Geruch des Essigäthers entwickeln, und dass sie Eisenoxydlösungen blutroth färben.

Essigsäure Alkalien sind durch Neutralisation darzustellen. Das essigsäure Natron kann in Krystallen erhalten werden, und dient zur Bereitung der Essigsäure.

Essigsäure Thonerde erhält man beim Zusammenbringen von Alaun mit essigsäurem Bleioxyd. Seine Lösung dient in der Färberei als Beize.

Essigsäures Bleioxyd ist der Bleizucker. Er krystallisirt in grossen, weissen, vierseitigen Säulen, welche sich leicht in Wasser lösen. Die Lösung schmeckt süss, adstringirend. Man bereitet dieses Präparat durch Digestion von Bleioxyd mit Essig.

Basisch essigsäures Bleioxyd. Die Lösung des Bleizuckers nimmt beim Schütteln mit Bleioxyd noch 2 At. davon auf, wobei die Flüssigkeit eine alkalische Reaktion annimmt. Man nennt diese Lösung Bleiessig und benützt sie zur Darstellung des Bleiweiss, welches daraus durch Kohlensäure gefällt wird.

Essigsäures Kupferoxyd. Das neutrale Salz krystallisirt in grössern Krystallen, welche durch Digestion von Kupferoxydhydrat mit Essig und Abdampfen der entstandenen Lösung zu erhalten sind. Das Salz ist dunkelgrün. Es enthält Krystallwasser.

Basisch essigsäures Kupferoxyd, Grünspahn. Im Grossen gewinnt man diese Verbindung, indem man Kupferplatten mit den Traubenresten der Kelter schichtet, bis die essigsäure Gährung vollendet ist. Alsdann nimmt man die Platten ab, taucht sie in Wasser und setzt sie der Luft aus, wobei sich das Kupfer mit einer Decke von Grünspahn überzieht, welche man durch Abschaben gewinnen kann.

Essig greift blankes Kupfer für sich nicht, aber wohl bei Gegenwart von Luft an, daher Essig in Kupfergefässen nicht an der Luft längere Zeit stehen bleiben darf.

Schweinfurter Grün ist eine Verbindung von arsenigsaurem und essigsäurem Kupferoxyd.

2. Methylalkohol, Holzgeist.

Er findet sich in dem Produkt der trocknen Destillation, des Holzes neben Essigsäure, brenzlichen Oelen u. s. w. Durch Destillation über Kalk, welcher die Säure und einen Theil der empyreumatischen Stoffe bindet, kann er gereinigt, aber nicht ganz rein erhalten werden (namentlich hängen ihm noch Xyllit- und Mesit-ähnliche Stoffe an). Ganz rein gewinnt man den Holzgeist, wenn man ihn zuerst an Chlorkalium bindet, mit welchem er eine Verbindung eingeht, die erst über 100^0 zersetzt wird. Destillirt man daher unter 100^0 die Verunreinigungen ab, und steigert alsdann die Temperatur, so scheidet sich der Holzgeist unzersetzt ab und destillirt über.

Der Holzgeist ist das Oxydhydrat eines Radikals „Methyl“, welches man in neuerer Zeit entdeckt haben will (?), aber vielleicht noch hypothetisch ist. Beistehendes Schema zeigt die Zusammensetzung des Methyl und seiner Ableitungen an.

	<i>Methyl.</i>	$C^2 H^3.$
	Methyläther, Methyloxyd.	$(C^2 H^3), O.$
	Methylalkohol, Methyloxydhydrat.	$(C^2 H^3), O + HO.$
<i>Methyl</i> — 2 At. Wasserstoff.	<i>Formyl.</i>	$C^2 H.$
	Methylaldehyd, Formyloxydhydrat.	$(C^2 H) O + HO.$
	Ameisensäure, Formylsäure.	$(C^2 H) O^3 + HO.$

Methyläther und seine Verbindungen.

Der Methyläther ($C^2 H^3, O$) wird aus dem Holzgeist, wie der Aethyläther aus dem Alkohol gewonnen. Der Process ist ganz derselbe, indem sich zuerst auch hier eine gepaarte Säure, die Methylschwefelsäure, bildet, die bei höherer Temperatur in Methyloxyd und Schwefelsäure zerfällt. Der Methyläther ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, von ätherischem Geruch, das sich in Wasser löst und ihm einen scharfen Geschmack ertheilt.

Schwefelsaures Methyloxyd wird durch Destillation des Holzgeistes mit Schwefelsäure auf Zusatz von Salpetersäure als ein nach Knoblauch riechendes Oel gewonnen.

Die übrigen Aetherarten sind nicht bemerkenswerth.

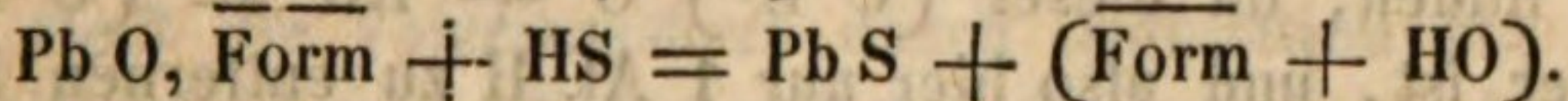
Methylaldehyd (Formyloxydhydrat)

ist noch wenig bekannt.

Formylsäure. Ameisensäure. $(C^2H) O^3 + HO$.

Sie kommt in den Ameisen fertig gebildet neben ätherischem Oel vor, und verursacht Brennen, wenn Ameisen auf der Haut diese Säure in Freiheit setzen.

Künstlich erzeugt man die Säure durch Oxydation der Kohlenhydrate (auch sonstiger organischer Stoffe), indem man solche mit Braunstein, Schwefelsäure und Wasser destillirt. Unter sehr starkem Aufschäumen geht bei Anwendung mässiger Wärme die Ameisensäure über. Die verdünnte Ameisensäure wird mit Bleioxyd digerirt, die Lösung filtrirt und durch Abdampfen ameisen-saures Bleioxyd gewonnen. Dieses Salz liefert bei seiner Zersetzung durch Schwefelwasserstoff die möglichst concentrirte Ameisensäure $(C^2H, O^3 + HO)$.



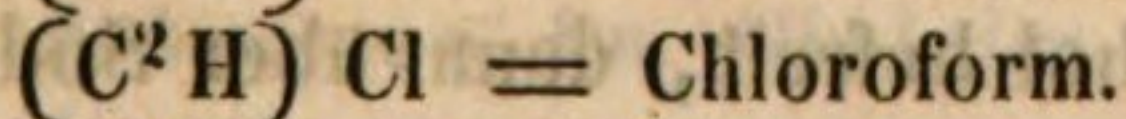
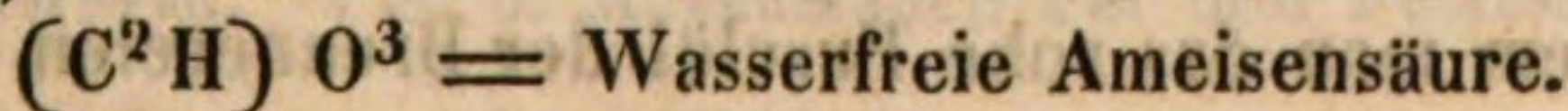
Die concentrirte Ameisensäure ist eine farblose Flüssigkeit, von saurem Geschmack und stechendem Geruch. Auf die Haut gebracht, wirkt sie schwach ätzend und ruft ein unerträgliches Jucken hervor. Bei starker Abkühlung krystallisirt sie.

Die Ameisensäure reducirt leicht die edlen Metalle, daher sie durch salpetersaures Silber erkannt wird. Auffallender ist die Reduktion des rothen Quecksilberoxyds, indem es zu schwarzem Quecksilber durch Ameisensäure beim Erwärmen reducirt wird. Sie zerfällt durch concentrirte Schwefelsäure in 2 At. CO^2 und 2 At. HO .

Die Salze der Ameisensäure bieten wenig Interesse dar.

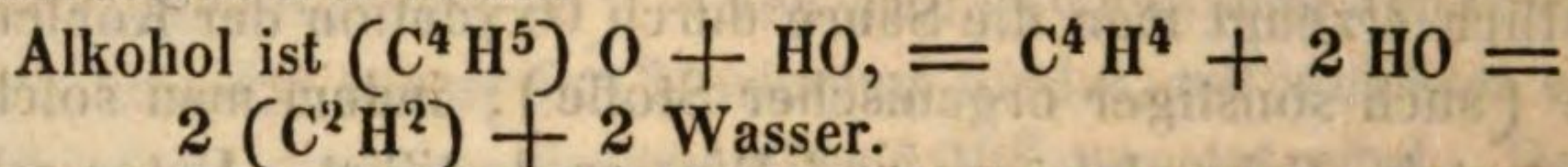
Formyl und Chlor.

Das Formyl verbindet sich mit Chlor in mehreren Verhältnissen, von denen das Dreifach Chlorformyl, Formylsuperchloryd, Chloroform das bekannteste ist. Es lässt sich betrachten als wasserfreie Ameisensäure, in welcher der Sauerstoff durch Chlor vertreten ist.



Schon bei der Substitutionstheorie ist darauf aufmerksam gemacht worden, dass das Chlor in einigen organischen Körpern

den Wasserstoff substituieren kann, in der Weise, dass der Wasserstoff mit 1 At. Chlor als Salzsäure sich ausscheidet, während ein 2tes At. Chlor für denselben in die Verbindung tritt. Betrachtet man nun die beistehenden Formeln, welche die Substitutionen des Chlors in der Aethylreihe darstellen, so wird man leicht einsehen, wie eine Verbindung von 3 At. Chlor mit 1 At. Formyl, d. i. Chloroform sich bildet.



Lässt man nun 8 At. Chlor auf die Verbindung wirken, so werden 2 At. H mit 2 At. Chlor als Salzsäure abgeschieden und die übrigen 6 At. Chlor treten für den Wasserstoff in die Verbindung, so dass entsteht $2(C^2H, Cl^3) + \text{Wasser}$, d. h. es bilden sich 2 Atome Chloroform. —

Leichter noch kann sich dieselbe Verbindung aus dem Methylalkohol bilden, da dieser $(C^2H^3)O + HO = (C^2H^2) + 2\text{ Wasser}$ ist, und also hier nur 1 At. H zu entfernen ist, um Formyl zu erzeugen.

Um Chloroform darzustellen, leitet man jedoch nicht direkt das Chlor in den Alkohol ein, sondern gewinnt es durch Destillation desselben mit Chlorkalk, wobei das Chlor der darin erhaltenen unterchlorigen Säure zur Ausscheidung des Wasserstoffs und zur Substitution desselben dient. Man erhält so eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, von angenehm ätherischem Geruch und süsslichem Geschmack. Das Chloroform ist schwerer als Wasser und sinkt daher in diesem unter. (Sp. Gew. 1,48.)

Dem Chloroform entsprechend ist ein Jodoform, als eine in gelben Krystallen krystallisirende Verbindung bekannt.

3. Amylalkohol *). $((C^{10}H^{11})O + HO.)$

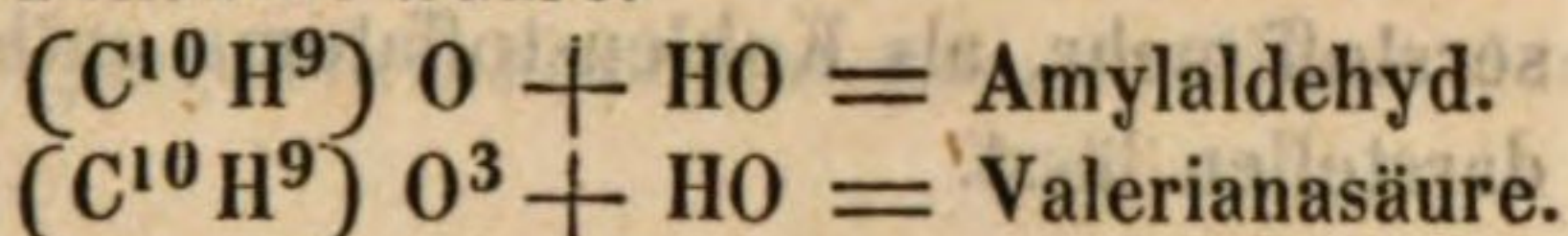
Das sogenannte Fuselöl, welches bei der Gewinnung des Kartoffelbranntweins auf diesem schwimmt, ist das Oxydhydrat eines Radikals Amyl $(C^{10}H^{11})$. Den reinen Amylalkohol gewinnt man, indem man das rohe Fuselöl der Brennereien durch Schütteln mit Wasser vom Alkohol befreit, dann über Soda und zuletzt über

*) Amyl von Amylum, weil der Branntwein indirekt aus Amylum fabricirt wird.

Chlorkalcium rectificirt, um anhängende, saure Stoffe und Wasser zu entfernen.

Der Amylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit, von betäubendem Geruch und brennendem Geschmack, ist leichter als Wasser und siedet erst bei 132° .

Der *Aether* des Amylalkohol ist nicht bemerkenswerth, dergleichen sein Aldehyd. Dagegen ist die dem Aldehyd angehörende Säure von grosser Bedeutung. Es ist die unter dem Namen „Valerianasäure“ bekannte Säure.



Die *Valerianasäure* ist eine farblose, flüchtige Flüssigkeit, von einem bocksähnlichen Geruch. Sie schmeckt sehr sauer und wirkt in concentrirtem Zustande schwach ätzend. Ihre Salze schmecken schwach süß, und sind leicht löslich.

Man stellt die Valerianasäure durch Destillation des Amylalkohol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure (also durch Oxydation des Alkohol) dar. Bekannt, wegen ihrer Anwendung in der Medicin, sind das valeriansaure Zinkoxyd und das valeriansaure Chinin.

Die Valerianasäure kommt in der Natur nicht selten gebildet vor, so in der Wurzel der Valeriana u. s. f. Auch im Thierreich kommt sie vor, z. B. im Fett der Delphine und im Bockstalg, wesshalb sie von einigen als eine wahre Fettsäure betrachtet wird.

4. Cetylalkohol.

Er ist ein Beispiel eines festen Alkohols. — Das Aethal, ein Verseifungsprodukt bei der Verseifung des Wallraths, ist ein weisser, fettiger Körper, der meistens zu den Fetten gerechnet wird, aber auch als das Oxydhydrat eines Radikals Cetyl ($C^{32}H^{33}$) angesehen werden kann. Von seinen hierher gehörigen Verbindungen ist nur die Aethalsäure (die Aldehydsäure dieses Alkohols) bemerkenswerth. (S. d. Aethalsäure bei den Fetten.)

Anhang zu den Alkoholen.

Einige Chemiker haben noch zu den Alkoholen das Aceton, ein Destillationsprodukt der essigsauren Salze, ferner das Xyllit,

welches den rohen Holzgeist begleitet, so wie das *Acrolein* (s. bei den Fetten) in diese Gruppe gestellt. Allein diese Körper besitzen nicht alle Eigenschaften eines Alkohols und sind daher hier nicht abgehandelt, die ersten beiden sind auch nicht sehr wichtig.

Fragen über die Alkohole.

Was versteht man unter einem Alkohol?

Das Oxydhydrat eines Kohlenwasserstoffs, der ein Atom Wasserstoff mehr, als Kohlenstoffatome enthält und dessen Oxyd sich darstellen lässt.

Was ist Aether?

Der seines Hydratwassers beraubte Alkohol, also das Oxyd des Alkoholradikals.

Was ist Aldehyd?

Alkohol, dem zwei Atome Wasserstoff entzogen sind.

Wie bildet sich Aether?

Alkohol und Schwefelsäure miteinander erwärmt, erzeugen eine Aetherschwefelsäure, eine saure Verbindung des Aethers mit der Schwefelsäure, welche in höherer Temperatur in Schwefelsäure und Alkohol zerfällt.

Wie entsteht Aldehyd?

Durch Einwirkung oxydirender Substanzen auf den Alkohol, welcher dadurch 2 At. Wasserstoff verliert. Zuweilen geschieht die Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, meistens aber durch Destillation des Alkohols mit Braunstein (als chromsaurem Kali) und Schwefelsäure.

Wodurch sind die Aldehyde charakterisirt?

1. Sie sind zu betrachten als Oxydhydrate eines neuen Radikals, welches 2 At. H weniger, als das Radikal des entstehenden Alkohols enthält, mithin als Oxydhydrate eines Radikals, welches 1 At. H weniger, als Kohlenstoffatome enthält.

2. Alle Aldehyde gehen mit Ammoniak krystallinische Verbindungen ein.

3. Jedes Aldehyd bildet durch Aufnahme von 2 At. O eine ihm entsprechende Säure.

Wie entsteht Weinalkohol?

Durch Gährung des Traubenzuckers.

Wie bereitet man Weinalkohol aus Stärkemehl haltigen Früchten?

Man lässt diese zuerst keimen, wobei die sich entwickelnde Diastase des Amylum in Zucker überführt, und erst nachdem diese Umwandlung vor sich gegangen ist, überlässt man die Masse der Gährung.

Wie macht man Essigsäure?

1. Durch Destillation essigsaurer Salze mit Schwefelsäure.
2. Durch Reinigung des Holzessigs.
3. Durch Oxydation des Alkohols bei der gewöhnlichen Essigfabrikation.

Wie gewinnt man Holzgeist?

Aus den Produkten der trocknen Destillation des Holzes durch wiederholte Destillation und Reinigung mittelst Chlorkalium.

Wodurch zeichnet sich der Methyläther von allen andern Aetherarten aus?

Er ist ein farbloses Gas.

Welche Säure gehört der Methylreihe an?

Die Ameisensäure.

Wie gewinnt man Ameisensäure?

Durch Destillation von Amylum mit Braunstein und Schwefelsäure im verdünnten, durch Zerlegung ihres Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff im concentrirten Zustande.

Wie erkennt man Ameisensäure?

Mit Quecksilberoxyd, welches durch sie reducirt wird.

Wie wird salpetersaures Aethyloxyd dargestellt?

Durch Destillation von Alkohol, Salpetersäure und Harnstoff.

Wozu dient dabei der Harnstoff?

Zur Entfernung der sich bildenden salzartigen Säure, weil sich sonst nur salpetrigsaures Aethyloxyd bildet.

Was ist das sogenannte schwere Weinöl?

Eine Verbindung von Schwefelsäure mit Aetherol.

Was ist Aetherol?

Ein dem ölbildenden Gase isomerer Kohlenwasserstoff.

Wie gewinnt man das Weinöl?

Bei der Bereitung des Aethers aus Alkohol und Schwefelsäure findet man es auf dem Rückstande schwimmend und kann mit einer Pipette isolirt werden.

Wie bereitet man Schwefeläthyl?

Durch Destillation des ätherschwefelsauren Kalks mit Schwefelkalium.

Was versteht man unter Markaptan?

Eine Verbindung von Schwefeläthyl mit Schwefelwasserstoff.

Wie gewinnt man Amylalkohol?

Er findet sich als Nebenprodukt bei der Destillation des Kartoffelbranntwein in der obersten Schichte und wird von diesem mechanisch getrennt.

Welche ist die Säure, die dem Amylaldehyd entspricht?

Die Valerianasäure.

Wie macht man Valerianasäure?

Man destillirt Amylalkohol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Was ist Chloroform?

Eine Verbindung des Radikal Formyl mit Chlor. Es lässt sich betrachten als wasserfreie Ameisensäure, in welcher der Sauerstoff durch Chlor vertreten ist.

Wie gewinnt man Chloroform?

Durch Einwirkung von Chlor auf Weinalkohol oder Holzgeist.

Am besten und wohlfeilsten durch Destillation des Weinalkohol mit Chlorkalk.

Kakodyl ($C^4 H^6 As$).

Dieser merkwürdige Körper ist ein Radikal, welches aus einem Kohlenwasserstoff und Arsen zusammengesetzt ist. Man erhält sein Oxyd, wenn man essigsaures Kali und arsenige Säure destillirt. Aus dem Oxyd kann das Radikal selbst durch Destillation mit Zink und Schwefelsäure isolirt werden (Reduktion durch Wasserstoff im status nascens).

Das *Kakodyl* (Name von *κακος*, schlecht und *ὀδεν*, riechen) ist eine sehr übelriechende Flüssigkeit, die an der Luft mit Flamme sich oxydirt.

Kakodyloxyd ($C^4 H^6 As$), O (Alkarsin). Man stellt es dar durch Destillation des essigsauren Kali mit arseniger Säure, unter Abhaltung von Sauerstoff. (Man destillirt daher in einem Strom von Wasserstoffgas.) Farblose ätherartige Flüssigkeit, die bei 150^0 siedet und bei 23^0 fest wird. An der Luft entzündet es sich von selbst und verbrennt mit weisser Flamme zu Kakodylsäure. Es ist eine Basis, die sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen verbindet. Sehr giftig.

Kakodylsäure entsteht durch freiwillige Oxydation des Kakodyloxyd an der Luft unter Feuererscheinung. Sie krystallisirt in durchsichtigen Prismen. Merkwürdiger Weise ist die Verbindung trotz ihrem bedeutenden Gehalt an Arsen nicht giftig. Mit Basen vereinigt sich die Kakodylsäure zu den kakodylsauren Salzen.

Auch Haloidverbindungen und ähnliche sind vom Kakodyl bekannt.

In diesen Verbindungen ist das Arsen nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachzuweisen, bevor nicht die Verbindung zerstört ist. Hierdurch wird vorzugsweise die Annahme eines Radikals gerechtfertigt.

Auch mit Phosphor sind Verbindungen eines Kohlenwasserstoffs bekannt, die mit dem Kakodyl viele Analogie zeigen. Das phosphorhaltige Radikal lässt sich betrachten als eine Verbindung von

Methyl mit Phosphor ($C^2H^3P^2$), oder von einem Kohlenwassertoff (C^2H^2), mit Phosphorwasserstoff (P^2H).

Fette und die mit ihnen ähnlichen Körper.

Die Fette sind stickstofffreie, ternäre Körper, nur wenige enthalten ein viertes Element (Schwefel oder Phosphor), das aber wahrscheinlich nur beigemengt ist oder sich in einer gepaarten Verbindung befindet. Ihren Namen verdanken diese Stoffe dem eigenthümlichen Gefühle, dem fettigen Anfühlen, welches man beim Reiben zwischen den Fingern wahrnimmt, und in der That gehören dieser Gruppe fast alle jene Körper an, die man schon im gemeinen Leben als solche bezeichnet, die einen sogenannten Fettfleck auf dem Papier hervorbringen. Die Fette sind theils fest, theils flüssig, alle sind unlöslich im Wasser und specifisch leichter als dieses. Die meisten sind farblos oder weiss.

Mit wenigen Ausnahmen, welche im Anhang besonders abgehandelt werden, lassen sich die Fette als neutrale Salze, aus organischer Säure und organischer Basis bestehend, betrachten. Behandelt man ein Fett mit einer starken Mineralsäure, so scheidet sich eine organische Säure ab, lässt man ein starkes Alkali darauf einwirken, so gewinnt man die ausgeschiedene organische Basis. Diese Verhältnisse würden die Natur der Fette ausser allen Zweifel setzen, wenn es gelänge, aus der erhaltenen Fettsäure und Fettbasis wiederum das ursprüngliche Fett darzustellen und wenn die abgeschiedene Basis eine alkalische Reaktion zeigte, sich wiederum mit Säuren verbinden liesse. Allein diese Wiederherstellung gelingt nicht, die abgeschiedene Basis ist ein indifferenten Körper, vereinigt sich nicht mit Säuren, und die Theorie über die Salznatur der Fette stützt sich daher nur auf die That- sache, dass sich wahrhafte Säuren als Edukte der Fette darstellen lassen. Uebrigens ist zu bemerken, dass die Säuren und Basen bei ihrer Auscheidung sich mit Wasser verbinden, ohne welches sie nicht bestehen können, daher dieses auch nicht von ihnen zu trennen ist. Vielleicht ist die Wasseraufnahme der Grund, dass kein Fett aus den ursprünglichen Bestandtheilen wieder erzeugt werden kann. Dass Aufnahme von Wasser oft die basischen Eigenschaften einer Verbindung vernichtet, zeigt sich am besten

beim Aether, dessen Hydrat, der Alkohol, sich nicht mehr mit Säuren vereinigen kann, während der Aether diese vollständig neutralisirt. — Die Gegner der aufgestellten Theorie sehen die Fettsäuren u. s. w. als Zersetzungsprodukte durch Einwirkung starker Agentien an.

Mag nun die Theorie wahr sein oder nicht, so erleichtert sie doch die Anschauung der hiehergehörenden Verbindungen und ist deshalb hier beibehalten.

Darstellung der Fette.

Die im Thierreich vorkommenden Fette sind meist in die Gewebe abgelagert, organisirt. Man gewinnt sie mit Hülfe ihrer leichten Schmelzbarkeit, indem man sie durch Erhitzen der Gewebe für sich, oder durch Erhitzen mit Wasser von den organisirten Theilen trennt (Auslassen der Fette), wobei das Fett immer oben aufschwimmt, während die andern Bestandtheile als sogenannte Grieben sich absetzen.

Die Pflanzenfette sind vorzugsweise in den Saamen abgelagert, und werden aus diesen durch vielfaches Auspressen und mechanische Reinigung erhalten.

Darstellung der Fettsäuren.

Man kann die Fettsäuren direkt durch Behandlung der Fette mit starken Mineralsäuren abscheiden, aber nur schwierig. Besser gelingt ihre Darstellung, wenn man zuerst fettsaure Alkalien (durch Einwirkung von Aetzalkalien auf die Fette, wodurch die organische Basis getrennt wird) darstellt und diese durch eine Mineralsäure zerlegt.

Darstellung der Fettbasen.

Die Fettbasen werden alle leicht durch Aetzalkalien in der Siedehitze des Wassers abgeschieden.

Darstellung der fettsauren Salze. Verseifung der Fette.

Erhitzt man das Fett mit wenig Wasser und setzt die anorganische Basis, deren Salz man darstellen will, in Auflösung hinzu, so bemerkt man alsbald, dass die bisher klare, dünnflüssige Masse anfängt, sich zu trüben und nach und nach consistenter wird. Hat

man Alkali in so hinlänglicher Menge, dass alle Fettsäure daran gebunden ist, hinzugefügt, so ist alles Fett verschwunden, eine Probe der Flüssigkeit giebt nicht mehr das fettige Gefühl zu erkennen, macht keinen Fettfleck auf dem Papier und löst sich in Wasser auf. Ist der Process beendet, so fügt man zu der Lösung des fettsauren Alkali eine concentrirte Salzlösung, wodurch die Seife ausgeschieden wird. Da die Seife leichter ist als die Salzlösung, so schwimmt sie auf dieser als eine flockige Masse, die man abnehmen, auspressen u. s. f. reinigen kann.

Hat man Aetzkali zur Verseifung angewandt, so erhält man als Produkt eine gallertige Seife, sogenannte Schmierseife, war das Alkali Natron, so erhält man ein festes fettsaures Natron, die sogenannte Stückseife oder Kernseife. Man kann übrigens jede Kaliseife (Schmierseife) in eine feste Natronseife verwandeln, wenn man sie mit Kochsalz versetzt und aufkocht. Es wird dadurch Chlorkalium und fettsaures Natron nach den Regeln der Wahlverwandschaft gebildet.

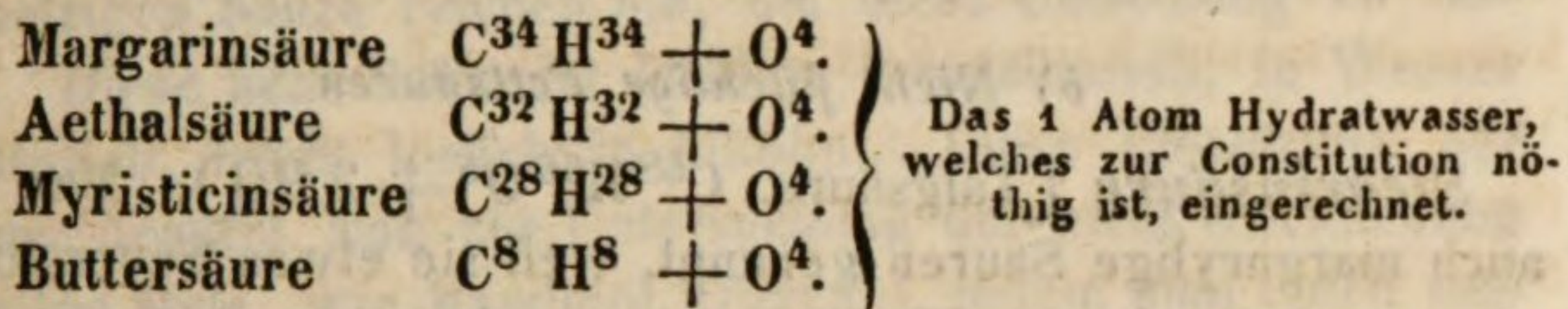
Kohlensaure Alkalien verseifen nur unvollkommen, weil die Fettsäuren meistens schwache Säuren sind, die Kohlensäure nicht oder schwer austreiben können. Ammoniak kann sich als solches nicht mit Fettsäuren verbinden, sondern erzeugt damit Amide.

Einige geringe Verschiedenheit von der Darstellung der fettsauren Alkalien zeigt die Bereitung der fettsauren Metalloxyde, die man im gemeinen Leben Pflaster nennt. Man bereitet sie, indem man zuerst das Fett mit wenig Metalloxyd erhitzt, bis ein Anfang der Verseifung sich zeigt. Alsdann fügt man vorsichtig nach und nach in Wasser vertheiltes Metalloxyd zu, bis Nichts mehr davon aufgenommen wird.

Fettsäuren.

Sie sind, ausser mit Basen verbunden, nur im Hydratzustande bekannt. Sie sind fest oder flüssig, krystallinisch oder amorph, flüchtig oder fix. Im Wasser sind sie wenig oder gar nicht löslich, dagegen in Alkohol und sehr leicht in Aether. Sehr viele lassen sich betrachten als polymere Kohlenwasserstoffe mit 4 At. Sauerstoff verbunden, doch ist eine allgemeine Regel bis jetzt nicht über ihre Constitution durchzuführen. Als Beispiele poly-

merer Kohlenwasserstoffe mit 4 At. Sauerstoff mögen folgende gelten:



a) *Flüchtige Fettsäuren.*

Buttersäure ($C^8H^8 + O^4$). Sie findet sich oft frei in manchen thierischen Secreten (Schweiss), und auch in Pflanzen. Mit der Basis Glyceoyloxyd verbunden, kommt sie in der Butter vor, aus der sie beim Ranzigwerden frei wird.

Man stellt die Buttersäure am leichtesten durch die Buttersäuregährung dar. Milchzucker wird mit faulendem Casein (altem Käse) bei einer Temperatur von etwa 21^0 sich selbst überlassen, wobei zuerst Milchsäure, alsdann Buttersäure erzeugt wird. Man bindet die freie Säure von Zeit zu Zeit an Kalk, und destillirt aus dem Kalksalz nach Beendigung des Processes die Buttersäure ab.

Die reine Buttersäure ist eine farblose Flüssigkeit vom Geruch der ranzigen Butter, in concentrirtem Zustande ist sie dickflüssig, riecht stechend und wirkt ätzend. Sie ist mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. — Von ihren Verbindungen ist das buttersaure Aethyloxyd besonders interessant, weil ihm der Rum sein Aroma verdankt. Es ist eine höchst angenehm riechende und aromatisch geistig schmeckende Flüssigkeit.

In der Butter und im Käse begleiten die Buttersäure mehrere ähnliche Säuren, die Caprin-, Capron-, Capran-, Valerianasäure (letztere s. b. d. Amylalkohol).

Margarinsäure ($C^{34}H^{34}O^4$ oder $C^{34}H^{33}O^3$). Sie kommt im Thier- und Pflanzenreiche häufiger, namentlich mit Oelsäure und Stearinsäure gemischt, welche nur schwierig zu trennen sind (Menschenfett). Sie bildet sich neben brenzlichen Oelen bei der trockenen Destillation der Stearinsäure. Diese Bildungsweise benützt man zur Darstellung, und reinigt die erhaltene Säure durch Kochen mit Wasser.

Die Margarinsäure krystallisirt in perlmuttglänzenden Schüpp-

chen. Sie lässt sich in höherer Temperatur fast unzersetzt verflüchtigen. Sie schmilzt bei 60° , ihre Reaktion ist schwachsauer.

b) Nicht flüchtige Fettsäuren.

Stearinsäure (Talgsäure. $C^{68}H^{66}O^5 + 2HO$). Man hat sie auch margarylige Säuren genannt, weil sie etwas Sauerstoff weniger enthält als die Margarinsäure und sie durch Oxydation in diese übergehen kann.

2 Atom Margarinsäure $C^{68}H^{66}O^6 + 2HO$.

1 Atom Stearinsäure $C^{68}H^{66}O^5 + 2HO$.

Sie findet sich im Talg, im Schweine- und Gänsefett neben Stearinsäure, in der Kakaobutter neben Oelsäure. Am besten gewinnt man sie aus der Kakaobutter, indem man diese verseift, aus der Seife die Säure abscheidet, und sie von der sie begleitenden Oelsäure durch Auswaschen mit Alkohol trennt.

Sie krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, schmilzt bei 70° . Durch Erhitzen an der Luft wird sie als Margarinsäure verflüchtigt. In Wasser unlöslich, schwerer löslich in kaltem Alkohol.

Man benutzt die fabrikmässig dargestellte Säure, welche mit Margarinsäure verunreinigt ist, zur Fabrikation der Stearinkerzen. Talg wird mit Kalkhydrat verseift, aus dem Kalksalze durch Schwefelsäure die Talgsäure abgeschieden, und später durch Auskochen mit Wasser gereinigt.

Oelsäure, Oleinsäure ($C^{36}H^{33}O^3 + HO$). Sie findet sich im Thier- und Pflanzenreich, vorzugsweise in den nicht trocknenden Oelen. Man gewinnt sie aus diesen nach der Verseifung und Abscheidung durch Mineralsäuren. Sie löst sich leicht in kaltem Alkohol und Aether, durch welche sie von den begleitenden Verunreinigungen gereinigt wird.

Die Oleinsäure ist farblos, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt bei -4° . Sie reagirt nicht sauer, zeigt aber eine saure Reaktion, sobald sie mit Sauerstoff in Berührung kommt, indem sie sich oxidirt. Ihre Salze (Seifen) sind nicht sehr fest, schmierig anzufühlen. Ihr Bleisalz (Emplastrum Lythargyri simplex der Officinen) löst sich in Aether. Interessant sind die Veränderungen der Oleinsäure.

Durch salpetrige Säure geht sie in eine isomere krystallinische Säure, die Elaidinsäure über; geringe Mengen der salpetrigen Säure reichen hin, um diese Umsetzung zu bewirken. Diese neue Säure ist farblos, krystallinisch, in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Diese Umsetzung der Oleinsäure benützt man zur Untersuchung der nicht trocknenden werthvollen Oele, wie Mandelöl, Olivenöl, indem man ihnen salpetrige Säure zusetzt. Wird sie nicht in eine feste Masse dadurch verwandelt, so ist ein trocknendes Oel, welches die Olinsäure (Mohnöl, Leinöl) enthält, beigemischt.

Durch trockne Destillation liefert die Oleinsäure eine der Benzoesäure ähnliche Säure, welche sich in feinen Blättchen, wie diese sublimirt und ebenso zum Husten reizt. Diese neue Säure heisst Benzolsäure, „Fettsäure“ im engern Sinn (*Acidum sebacicum*).

Durch Kochen mit Salpetersäure entstehen aus der Oleinsäure mehrere flüchtige Säuren neben Korksäure.

Olinsäure findet sich in den trocknenden Oelen (solchen, die an der Luft harzig werden und durch Verwesung eintrocknen), im Hanf-, Mohn-, Lein-, Nuss-, Cocosöl. Sie ist noch nicht genau untersucht.

Aethalsäure (Cetinsäure) findet sich im Wallrath an Cetyloxyd gebunden. Sie ist der Margarinsäure ähnlich; schmilzt bei 56°.

Oleophosphorsäure und *Cerebrinsäure* sollen zwei phosphorhaltige Fette sein, welche im Gehirn vorkommen, wahrscheinlich sind es mit Phosphorverbindungen gepaarte Säuren.

Es existirt noch eine grosse Anzahl von zum Theil sehr bemerkenswerthen Fettsäuren, die hier jedoch nicht aufgeführt werden können.

Fettbasen.

Schon in der Einleitung über die Fette ist bemerkt, dass man unter Fettbasen keineswegs wirkliche Basen zu verstehen hat, vielmehr jene neutralen Verbindungen, welche durch Alkalien aus den Fetten als Hydrate abgeschieden werden.

Glycerin (Glyceroyloxydhydrat, Oelsüss, Scheelsches Süss) stellt einen farblosen Syrup dar, der sehr süß schmeckt, aber nicht die geistige Gährung eingeht. Es entsteht bei der Bereitung des ölsauren Bleioxyds (Bleipflasters) und bleibt in dem Wasser, mit dem das Pflaster in der Wärme ausgewaschen wird. Man gewinnt es durch Abdampfen der so erhaltenen wässrigen Lösung, nachdem durch Schwefelwasserstoffgas das Blei entfernt ist.

Mit Schwefelsäure und Phosphorsäure geht es gepaarte Verbindungen ein. — Sehr wichtig sind seine Zersetzungsprodukte durch die trockene Destillation, namentlich das Acrolein, welches sich durch seinen widrigen Geruch und der reizenden Einwirkung auf die Schleimhäute und Augen so auszeichnet, dass man in jedem Fett die kleinsten Spuren Glyceryl durch starkes Erhitzen entdecken kann.

Aethal ist die Fettbase des Wallrath. Es stellt selbst eine Fettsubstanz dar, ist in Wasser und Alkalien unlöslich, löslich in Alkohol. Es ist weiss und fest.

Cerain eine Fettbase des Wachses. Ein fettartiger, aber nicht verseifbarer, fester Körper. Er schmilzt in höherer Temperatur und lässt sich unzersetzt destilliren.

Fettsaure Salze.

Ihre Darstellung ist schon oben besprochen worden. Die eigentlichen Fette sind ein Hauptgegenstand der Waarenkunde und es können daher hier nur die wichtigsten in Rücksicht auf ihre Zusammensetzung Platz finden.

Man nennt die Fette nach ihrer Säure, wenn sie die gewöhnliche Basis Glyceroyloxyd enthalten, und sagt statt stearinsaurem Glyceroyloxyd schlechtweg Stearin.

Talg ist ein Gemisch aus Stearin, Margarin und Olein. Schon durch Pressen kann es zum grössten Theil von dem Olein befreit werden. Es ist weiss, hart und bildet sehr feste Seifen.

Schmalz enthält vorzugsweise Margarin neben Olein und Stearin. Es ist in seinem Zustande weiss, salben- oder linimentartig.

Butter ist ein Gemenge aus Butyrin, Capron, Caprin, Margarin.

Thran (der Cataceen) enthält neben flüchtigen, übelriechenden Fettsäuren hauptsächlich Elain.

Leberthran (aus den Lebern der Gadusarten). Er enthält ähnliche Bestandtheile, wie der Fischthran, neben einer Spur Gallenbestandtheile. Auch finden sich geringe Spuren Jod und Brom. Die Reaktion auf Gallenstoff mit Schwefelsäure und Zucker lässt auf seine Aechtheit schliessen, indem er damit eine violette, bald braun werdende Färbung hervorbringt.

Wallrath (aus der Schädelhöhe des *Physeter macrocephalus*) ist ein schön weisses, festes, krystallisirtes Fett, aus Aethalsäure und Cetyloxyd bestehend.

Wachs ist ein Gemisch aus mehreren Fetten, bei denen die Basis Cerain vorherrschend ist (Cerotin, Myricin u. s. f.).

Palmöl, welches in neuester Zeit eine ausgedehnte Anwendung findet, enthält eine eigene Säure (Palmitinsäure) und Glycecryloxyd neben einem gelben Farbstoff.

Fettsaure Alkalien. Ihre gewöhnliche Bereitung ist schon oben beschrieben worden. Selten stellt man sie auch durch Sättigen von Fettsäure mit Alkali dar, namentlich die ölsauren, da die Oelsäure ein Nebenprodukt bei der Stearinsäurebereitung ist, welches man zu Seifen verwerthet. Die Kaliverbindungen sind stets gallertartig, die des Natrons fest. Ihre Anwendung zum Reinigen der Wäsche u. s. w. beruht hauptsächlich darauf, dass sie sich mit Wasser in basische und saure Verbindungen zerlegen. Nur die freiwerdenden basischen fettsauren Alkalien sind das eigentlich wirksame, indem sie durch das überflüssige Alkali die zu entfernenden Unreinlichkeiten auflösen.

Fettsaure alkalische Erden. Nur die Kalksalze (Kalkseifen) sind bemerkenswerth, da sie sowohl zur Bereitung der Stearinkerzen dienen, als auch zur Beimischung und Verfälschung anderer Seifen.

Fettsaure Metalloxyde. Sie sind nicht sehr gebräuchlich. Die bekannteste Verbindung ist das ölsaure Bleioxyd, das Bleipflaster. Man stellt es durch Kochen von Bleioxyd mit Olivenöl,

oder durch direkte Sättigung mit Oelsäure dar. Alle fettsauren Metalloxyde sind in Wasser unlöslich.

Unächte Fette, in denen keine Fettsäure nachzuweisen ist.

Cholestearin, Gallenfett ($C^{28}H^{24}O^3$). Seinen physikalischen Merkmalen nach gehört das Cholestearin zu den Fetten, mit denen es sonst wohl keine Aehnlichkeit hat. Es kommt in glänzenden, weissen, rhombischen Tafelchen krystallisirt vor und findet sich in der Galle (daher der Name), in Gallensteinen, in vielen krankhaften Produkten u. s. w. Das Cholestearin ist unlöslich im Wasser, schwerlöslich in kaltem, leicht in kochendem Alkohol und Aether löslich. Man gewinnt es namentlich aus Gallensteinen, (den krystallisirten) durch Auskochen mit heissem Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten abscheidet. — Durch Behandlung mit Salpetersäure entsteht daraus eine Säure, die Cholestearinsäure. An der Luft erhitzt verbrennt es mit gelber russender Flamme.

Auch *Aethal* und *Cerain* können hieher gerechnet werden. (S. diese beiden Fettbasen.)

Zersetzungsprodukte der Fette.

Hauptsächlich wichtig ist das Produkt der trockenen Destillation des Glyceryls und der Glyceryl haltenden Fette, das *Acrolein*. Es entwickelt sich in stechenden, zu Thränen reizenden Dämpfen, die sich zu einem farblosen Oel condensiren lassen. Es besitzt einen widrig-brennenden Geschmack und löst in Wasser. In grösserer Menge erhält man das Acrolein durch Destillation der Glyceryl haltenden Fette mit glasiger Phosphorsäure.

Durch freiwillige Oxydation an der Luft, oder durch oxydirende Substanzen geht das Acrolein in eine Säure, die *Acroleinsäure* über.

Das *Aethal* verhält sich gegen Kali eigenthümlich, indem es durch schmelzendes Kali sich in eine Säure, die *Aethalsäure* verwandelt, in dieselbe Säure, mit der es im Wallrath verbunden ist.

Die Salze der meisten fetten Säuren geben bei trockener Destillation neben Kohlensäure einen ternären Körper, der wenig Sauerstoff enthält. Man bezeichnet diese Stoffe mit der Endung

- on, zum Beispiel Margaron (aus margarinsauren Salzen). Sie sind indifferente Stoffe, die sich unzersetzt destilliren lassen, leichter als Wasser und sehr brennbar sind. Durch oxydirende Substanzen werden sie in Säuren, einige in die ursprüngliche übergeführt.

Fragen über die Fette.

Was versteht man unter Fett?

Ternäre, ^{pur}sauerstofffreie, indifferente, fettige Stoffe, meist ohne Geruch und Geschmack, im Wasser unlöslich, darauf schwimmend. Aus jedem ächten Fett lässt sich eine Fettsäure darstellen.

Welche Ansicht hat man über die Constitution der Fette?

Sie stellen salzartige Verbindungen dar, bestehend aus einer Fettsäure und einer Fettbasis.

Welche ist die gewöhnliche Fettbasis?

Glycerioxyd.

Ist das Glycerioxyd eine wirkliche Basis?

Nein, es ist ein indifferenter Körper. Der Ausdruck Fettbasis gilt nur der Theorie nach in Rücksicht auf die Fettsäure.

Wie stellt man die Fettsäure dar?

Man zersetzt die fettsauren Salze der Alkalien oder alkalischen Erden mit einer Mineralsäure.

Wie gewinnt man Glycerioxyd?

Man scheidet durch Bleioxyd aus Olivenöl (ölsaurem Glycerioxyd) beim Kochen mit Wasser die Oelsäure ab, giesst die Flüssigkeit von dem festen Rückstande, entfernt aufgelöstes Blei durch Schwefelwasserstoff und dampft die Flüssigkeit ein.

Woran erkennt man das Glycerioxyd?

Es ist eine farblose, süßschmeckende, dickflüssige Flüssigkeit, diese, als auch die Glycerilverbindungen geben bei der trocknen Destillation das Acrolein, erkennbar an seinen übelriechenden, die Augen reizenden Dämpfen.

Wie stellt man Buttersäure dar?

Durch die Buttersäuregährung des Milchzuckers in Contact mit faulendem Casein wird Milchsäure gebildet. Man bindet sie an Kalk und gewinnt sie durch Destillation des buttersauren Kalks.

Wozu benützt man die Buttersäure?

Zur Darstellung des buttersauren Aethyloxyds, welches zur künstlichen Fabrikation des Rum angewandt wird, das es in dem aus Zucker gewonnenen, so zu sagen natürlichen Rum, enthalten ist, diesem das Aroma ertheilt.

Was versteht man unter Seife?

Ein fettsaures Alkali oder alkalische Erde, selten eine Metall-oxydverbindung.

Wie wirken die Seifen beim Waschen?

Sie zerlegen sich in saure und basische fettsaure Salze, wovon die letzteren wie eine verdünnte Alkalilauge wirken.

Wie macht man die Natronseifen?

Man verseift zuerst die Fette mit Kali, und setzt alsdann Chlornatrium zu, so dass sich fettsaures Natron und Chlorkalium bildet.

Wie unterscheiden sich Kali- und Natronseifen?

Die Kaliseifen sind gallertig, die Natronseifen fest.

Woran erkennt man Oleinsäure?

Sie liefert mit Untersalpetersäure die feste, krystallinische Elaidinsäure. Bei der trocknen Destillation sublimirt sich daraus die krystallinische, zum Husten reizende Fettsäure.

Was ist Wallrath?

Ein Fett, das aus der Schädelhöhle des Potwall ausfließt und später zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt. Es ist äthalsaures Cetyloxyd.

Wie stellt man Margarinsäure dar?

Durch Sublimation der Stearinsäure.

Was ist Cholestearin?

Eine fettähnliche, krystallisirbare, in Wasser unlösliche, in

heissem Alkohol und Aether lösliche Substanz, die keine Fettsäure liefert.

Wie gewinnt man Cholestearin?

Man kocht die krystallinischen (weisslichen) Gallensteine mit Alkohol aus und filtrirt heiss. Aus der kaltgewordenen alkoholischen Lösung krystallisirt das Cholestearin in rhombischen Blättchen.

Proteïnkörper (Eiweisskörper).

Der Name dieser Gruppe stammt von $\pi\rho\omega\tau\omicron\varsigma$, der erste, und zeigt an, dass die hierher gehörigen Stoffe die Grundlage der thierischen und theilweise auch der pflanzlichen Elementartheile sind.

Die Proteïnkörper sind neutrale, feste, nicht flüchtige Verbindungen, die im Organismus theils gelöst in der Ernährungsflüssigkeit, theils organisirt auftreten. Sie sind quarternär zusammengesetzt, aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, enthalten aber auch noch Schwefel, Phosphor und anorganische Salze. In wie weit die letzten mit ihnen verbunden sind, lässt sich schwer angeben, vielleicht sind sie nur eingemischt. Jedenfalls haben aber diese Stoffe einen wesentlichen Einfluss auf die Organisirungsfähigkeit und Form, so dass einige Chemiker diese Beimischungen für entschiedene Verbindungen mit der organischen Masse erklärt haben.

Sehr ähnlich sind die Proteïnkörper den leimgebenden, welche sich durch eine Reihe von chemischen Reaktionen, aber nicht sehr in physiologischer Bedeutsamkeit unterscheiden. Die eigentlichen Proteïnkörper zeigen folgende Eigenschaften.

1. Sie werden durch Salpetersäure gelb gefärbt unter Bildung von Xanthoproteïnsäure. Diese Färbung verschwindet auf Zusatz eines Alkali nicht.
2. Jod färbt sie gelb, die Farbe verschwindet durch Zusatz von Alkalien.
3. Chlor fällt sie aus der Lösung in Flocken, welche chlorhaltig sind.
4. Salpetersaures Quecksilberoxyd (salpetrige

Säure haltendens) giebt beim Erhitzen den Proteinkörpern eine rothe Farbe.

5. Concentrirte Salzsäure färbt sie violett.
6. Die Proteinkörper lösen sich in kaustischen Alkalien und werden aus der Lösung durch Uebersättigung des Alkali mit Säuren gefällt.
7. Ihre Lösungen werden durch Ferro- und Ferridcyankalium gefällt.

Von der folgenden Gruppe der leimgebenden Gewebe sind die Proteinkörper namentlich dadurch entschieden, dass sie beim Kochen mit Wasser keinen Leim geben.

Noch jetzt ist es nicht entschieden, ob die Proteinkörper lediglich im Pflanzenreich sich bilden und von Thieren ausgebeutet werden, oder ob auch diese selbst fähig sind, Proteinstoffe zu bilden.

Eben so wenig ist man darüber einig, ob die Proteinkörper der Pflanzen identisch mit denen der Thierwelt sind.

Die bekannten Proteinkörper sind Eiweiss, Casein, Fibrin und Kleber. Sie sind verschieden von einander, so lange sie sich in Lösung befinden, nach ihrer Abscheidung in der unlöslichen Modification sind sie durch chemische Agentien nicht mehr zu unterscheiden.

Eiweiss, Albumin. Es kommt vor als Eiweiss der Eier, im Blutserum, in pathologischen Exsudaten, in jeder Pflanzenzelle u. s. w.

Man erkennt das Eiweiss daran, dass es aus seiner wässrigen Lösung durch Kochen in Flocken coagulirt wird. Essigsäure, sowie starke Mineralsäuren, desgleichen Alkalien lösen es wieder auf und es kann daher nicht bei Gegenwart dieser Agentien erkannt werden. — Gegen Metalloxyde verhält es sich als schwache Säure und geht mit ihnen schwer lösliche Verbindungen, Albuminate, ein. Es werden daher die gelösten Metallverbindungen (Arsen und Antimon ausgenommen) durch Eiweiss gefällt, wesshalb man dieses als Gegengift bei Metallvergiftungen, namentlich Quecksilber- und Kupferverbindungen anwendet. Die Albuminate der Alkalimetalle sind leicht im Wasser löslich und

es ist wahrscheinlich, dass das Eiweiss im Organismus durch eine Spur Alkali in Lösung erhalten wird. Jedenfalls ist es Thatsache, dass das Eiweiss durch Behandlung mit Säuren sich in Coagulationen ausscheidet, während Alkalien die Gerinnung verhindern. Das coagulirte Eiweiss enthält noch Phosphate und andere Beimischungen.

Man will mehrere Eiweissarten, namentlich des Blutes von dem Eie nach ihrem Verhalten zu Aether unterscheiden, weil das eine dadurch gefällt wird, das andere nicht. Diese Specialisirung ist jedenfalls nicht rathsam.

Casein (Käsestoff). Kommt in der Milch vor, auch in Pflanzen, namentlich in den Früchten der Leguminosen. Es ist dadurch charakterisirt, dass es in Häuten gerinnt, wie man alltäglich beim Erhitzen der Kuhmilch sehen kann. Diese Gerinnungsweise unterscheidet das Casein hauptsächlich vom Eiweiss. Uebrigens ist es dem Eiweiss sehr ähnlich, sowohl durch die Art, wie es durch Säuren gefällt wird, als auch durch sein Verhalten gegen Metall-oxyde, und es ist wahrscheinlich, dass auch seine Löslichkeit durch einen Alkaligehalt bedingt ist.

Auffallend ist sein Verhalten gegen den Labmagen (der Kälber), dessen kleinste in Wasser aufgeweichte Stücke hinreichen, um eine grosse Menge Casein gerinnen zu lassen. Man bedient sich daher des Labmagens zur Käsefabrikation.

Man hat als besondere Körper dieser Gruppe ein Krystallin (des Auges), welches in höckerigen Häuten gerinnt, und das Globulin der Blutkörper aufgestellt. Wahrscheinlich sind beide nur Casein, sie unterscheiden sich wenigstens nicht wesentlich davon.

Fibrin (Faserstoff), findet sich in fast allen thierischen Ernährungsflüssigkeiten, im Blut, in der Lymphe, im Chylus u. s. w. Im Pflanzenreich ist kein Analogon, wenn man nicht dafür den unlöslichen Bestandtheil des Klebers (das Zymon) dafür nehmen will.

Das Fibrin ist namentlich dadurch charakterisirt, dass es bald gerinnt, wenn es dem Lebenseinfluss entzogen wird. Aus seiner Lösung scheidet er sich als gallertartiger Kuchen aus, wenn man ihn sich selbst überlässt. Schlägt man aber die fibrinhaltige Flüs-

sigkeit mit einem Stabe, so legt sich um denselben das Fibrin in harten Fasern an (S. das Blut).

Es ist sehr wahrscheinlich, dass es verschiedene Entwicklungsstufen des Fibrins, oder Modificationen desselben giebt. Hierauf deutet einerseits die verschiedene Löslichkeit des venösen, arteriellen und muskulösen Faserstoffs, anderseits die Differenz in der Zeit der Ausscheidung hin, so dass wahrscheinlich der Name *Faserstoff* ein Collectivbegriff für viele noch nicht untersuchte, verwandte Species ist.

Kleber. Bindet man das Mehl der Cerealien (Weizen-, Roggenmehl) in ein leinenes Tuch und knetet die eingeschlossene Masse unter Wasser sorgfältig so lange aus, als das Wasser noch milchig von durchgedrücktem Stärkemehl erscheint, so bleibt eine pappige, bräunlich gelbe Masse, die sich in Fäden ziehen lässt, der *Kleber* zurück. Nach dem Trocknen erscheint der Körper als eine braune, brüchige, hornähnliche Masse.

Dieser Kleber ist ein Gemisch von zwei Bestandtheilen, von denen sich der eine durch Alkohol entfernen lässt, während der andere unlöslich zurückbleibt. Der in Alkohol lösliche Stoff, das *Gliadin*, auch *Pflanzenleim* (*γλίας*, der Leim) genannt, bildet nach dem Verdampfen der alkoholischen Lösung eine sehr klebrige, leimartige Substanz. Der in Alkohol unlösliche Stoff, das *Zymon* (wegen seiner Unlöslichkeit auch als *Pflanzenfibrin* bezeichnet) ist nach dem Auskochen mit Alkohol eine weisse, feste und geschmacklose Masse.

Der Kleber ist die Ursache, warum das Mehl beim Kneten mit Wasser einen Teig liefert. Er ist vielleicht der wichtigste Bestandtheil des Mehls, weil er dessen *plastischer Nährstoff* ist, und somit ist sein Vorhandensein von grosser Wichtigkeit. Am meisten enthält das Weizenmehl, am wenigsten das der Hirse, in welcher nur eine Spur nachzuweisen ist. Auf die Güte des Brodes ist die Menge des vorhandenen Klebers, abgesehen von seiner Nahrhaftigkeit, von besonderm Einfluss, da er auf das *Amylum* als ein Gährungserreger (nämlich in dem Sauerteig) wirkt, und dieses namentlich beim Backen zum Theil in Zucker verwandelt. Auch der Zucker wird noch etwas verändert, da

sich stets eine beträchtliche Menge Alkohol und Kohlensäure entwickeln, wodurch das Brod an Porosität noch gewinnt. Die Alkoholentwicklung beim Brodbacken ist so bedeutend, dass man schon vorgeschlagen hat, ihn als Nebenprodukt zu gewinnen.

Zu den Proteinstoffen gehören noch die Grundsubstanzen der Haare, der Nägel, des Fischbeins, der Hufe, des Schildplatts u. s. f. Zum Theil sind diese Verbindungen noch nicht genau studirt.

Ansichten über die Constitution der Proteinstoffe nach Mulder und Liebig.

Schon etwa zehn Jahre sind verflossen, als Mulder, aufmerksam geworden auf die Aehnlichkeit der eben abgehandelten Materien, die Ansicht aufstellte, dass es einen Stoff „Protein“ gebe, welcher aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehe nach der Formel $= C^{40} H^{31} N^5 O^{12}$. Dieser Stoff sei die Grundlage der Proteinstoffe, und indem er sich mit verschiedenen Antheilen Schwefel und Phosphor verbinde, entstehen die Individuen der aufgestellten Gattung, das Albumin, Casein u. s. f. Die folgende Tabelle enthält die Mulder'schen Angaben, die aus einer unzähligen Reihe von Elementaranalysen gewonnen sind.

Für die angegebene Formel des Protein ist das Symbol Pr gebraucht.

Pr ¹⁰	+	S	+	P	=	Faserstoff.
Pr ¹⁰	+	S	+	P	=	Eiweiss der Hühnereier.
Pr ¹⁰	+	S ²	P	=	Eiweiss des Blutserum.	
Pr ¹⁰	+	S	=	Casein.		
Pr ¹⁵	+	S	=	Casein der Krystalllinse des Auges.		
Pr ¹⁰	+	S ²	=	Pflanzenleime.	•	

Auffallend ist an diesem Schema die Isomerie des Faserstoffs und Eiweiss der Hühnereier, der beiden verschiedensten Proteinformen, während eine wesentliche Verschiedenheit zwischen dem Eiweiss der Hühnereier und dem des Bluts wiederum stattfinden soll. Diese Umstände allein müssen schon ein Misstrauen gegen die Theorie anregen.

Bei der Aufstellung der Formeln behauptete Mulder das Protein selbst frei von Schwefel und Phosphor dargestellt zu

haben, nachdem er die Stoffe in Kalilauge gelöst und durch Säuren wieder ausgefällt hatte. Er bestimmte den Schwefel auf die Weise, dass er den Proteinkörper mit concentrirter Salpetersäure digerirte, wobei Schwefelsäure aus dem anwesenden Schwefel gebildet wird. Diese Methode war ursprünglich für die Untersuchung der Proteinsubstanzen gebräuchlich, bald aber durch eine neue verdrängt, nach welcher die Substanz mit Salpeter verpufft wird, um aus dem Schwefel Schwefelsäure, dem Phosphor Phosphorsäure zu erzeugen. Die letzte Untersuchungsweise ist bei weitem genauer, als die erste, und mit ihrer Hülfe gelang es Liebig, nachzuweisen, dass sich das Protein auf die Mulder'sche Weise gar nicht schwefelfrei darstellen lasse, also die Resultate der bisherigen Untersuchungen und die darauf gegründete Theorie falsch seien.

Mulder giebt nun zwar zu, dass die von Liebig benützte Methode noch Schwefelspuren nachweise, dass aber dadurch die Proteintheorie nicht in Frage gezogen werden könne. Er selbst habe Protein mit geringen, unerheblichen Spuren von Schwefel dargestellt. Diese letzten Schwefelanteile seien mechanisch eingemengt und rühren von der Zersetzung des Sulfamid (NH^2S) her, als welches der Schwefel in der Proteinverbindung sei. Das Sulfamid werde durch die Behandlung der Proteinsubstanz mit Kali (behufs der Darstellung des reinen Protein) in freiwerdendes Ammoniak und unterschwefligsaures Kali verwandelt.

$(\text{NH}^2\text{S} + \text{KO} + \text{HO} = \text{NH}^3 + \text{KO}, \text{SO})$,
dieses aber durch die später zugesetzte Salzsäure in Chlorkalium und Schwefel zersetzt, wobei der Schwefel sich dem Protein wieder beimische. Durch wiederholtes Ausfällen aus der alkalischen Lösung entweiche der Schwefel als Schwefelwasserstoff und das Protein lasse sich fast absolut rein darstellen.

Es ist nach dem Stande der Dinge nicht unwahrscheinlich, dass Liebig Recht behält, jedenfalls ist die Proteintheorie noch nicht bewiesen, wenn gleich Mulder der Scharfsinn seiner Behauptungen und Vertheidigung nicht abgesprochen werden kann.

Xanthoproteinsäure ($\text{C}^{34}\text{H}^{24}\text{N}^4\text{O}^{12}$). Zu bemerken ist hier noch das Zersetzungsprodukt der Proteinkörper durch Salpeter-

säure. Es entsteht nämlich dabei neben etwas Oxalsäure eine gelbe, in Wasser lösliche Säure. Da diese mit Alkalien gelbrothe Salze bildet, so kann die gelbe, durch Salpetersäure erzeugte Färbung auf Zusatz von Alkalien nicht verschwinden.

Chitin.

Man versteht unter diesem Namen einen Stoff, der hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung als eine Mittelstufe zwischen Kohlenhydraten und Proteinkörpern zu betrachten ist. Er kommt vor in den Panzern einer Infusoriengattung, der Articulaten, so wie in den Bedeckungen der Crustaceen und den Flügeln der Käfer.

Am leichtesten stellt man das Chitin aus den Bedeckungen der Crustaceen dar, wenn man diese zuerst mit Salpetersäure, dann mit Aetzkali (wie bei der Darstellung der Zellulose) behandelt. Seinen äussern Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen gemäss steht er der Zellulose sehr nahe, so dass er mit dieser leicht zu verwechseln ist. Er unterscheidet sich jedoch von der Zellulose durch den Mangel der eigenthümlichen Reaktion mit Jod und Schwefelsäure, so wie durch seine Zersetzungsprodukte bei trockener Destillation. Er liefert nämlich beim Erhitzen unter Verbreitung des sogenannten Federgeruchs Ammoniak und etwas Essigsäure.

Rücksichtlich der physiologischen Bedeutung des Chitin stellt sich uns die bemerkenswerthe Thatsache dar, dass seine chemische Zusammensetzung seinem Vorkommen in der organischen Welt entspricht. Wir sehen, dass das Grundgerüst der Pflanzen stickstofffrei, das der höhern organisirten Thiere am reichsten an Stickstoff ist; — das Chitin gehört ungefähr der Mittelstufe zwischen beiden an und besitzt daher auch nur einen geringen Gehalt an Stickstoff.

Man kann das Chitin nicht zu den wahren Proteinkörpern zählen, weil ihm die Reaktionen dieser Stoffe, namentlich die Löslichkeit in Alkalien fehlen.

Fragen über die Proteinkörper.

Wodurch sind die Proteinkörper charakterisirt?

Sie sind löslich in Alkalien und werden durch Säuren aus alkalischer Lösung gefällt. Sie werden durch Salpetersäure gelb, durch Salzsäure violett, durch salpetersaures Quecksilberoxyd beim Erhitzen roth, durch Jod braungelb gefärbt. Ferro- und Ferridcyankalium fallen sie aus der Lösung.

Wie sind die Proteinkörper zusammengesetzt?

Sie sind quaternäre Verbindungen, die häufig noch Schwefel und Phosphor enthalten.

In welcher Verbindung soll sich nach Mulder der Schwefel im Protein finden?

Als Sulfamid (NH^2S), weil sich beim Behandeln des Proteins mit Alkalien etwas Ammoniak entwickelt (s. Amide), und durch Säuren Schwefel präcipitirt wird.

Wie kann man den Schwefel und Phosphor in dem Protein nachweisen?

Durch Verpuffen der getrockneten Substanz mit Salpeter, wodurch Schwefelsäure und Phosphorsäure gebildet werden. Die erste Säure ist durch Barytlösung, die zweite durch Zusatz von schwefelsaurer Magnesia und etwas Ammoniak (Entstehung von phosphorsaurem — Ammoniak — Magnesia) zu entdecken.

Was sind die Proteinkörper für Nahrungsmittel?

Plastische Nahrungsmittel, solche, die hauptsächlich zur Ernährung der Organe dienen.

Wie unterscheidet sich Eiweiss vom Casein.

Das erstere gerinnt beim Erhitzen in Flocken, das zweite in der Form von Häuten.

Wodurch ist das Fibrin charakterisirt?

Es gerinnt, wenn es dem Einflusse der Lebenskraft entzogen wird, und scheidet sich beim Schlagen der Flüssigkeit, welche das Fibrin enthält, in derben Fasern aus.

Wo findet sich der Pflanzenkleber?

Im Mehl der gewöhnlichen Cerealien, Roggen, Waizen, Gerste u. andern.

Wie stellt man den Kleber dar?

Durch Kneten des Mehls in einem leinenen Beutel mit Wasser, wobei das Amylum ausgewaschen wird.

Welche Eigenschaften besitzt der Kleber?

Im nicht geronnenen Zustande ist er eine gelbliche bis bräunliche, klebrige Masse.

Wie wirkt er beim Brodbacken?

Er ist der Grund, warum das Mehl mit Wasser einen Teig bildet. In höherer Temperatur wirkt er, namentlich wenn er einige Zeit zuvor an der Luft gelegen und dadurch etwas gesäuert war (als Sauerteig) als Ferment, welches einen Theil des Amylum in Zucker, Alkohol und Kohlensäure überführt.

Woraus besteht der Kleber?

Aus einem in Alkohol löslichen Stoff, welcher der Träger der klebrigen Eigenschaft zu sein scheint, dem Gliadin, und einem unlöslichen, fibrinähnlichen, dem Zymon.

Wie verhält sich das Eiweiss gegen die Metalloxyde und deren Salzlösungen.

Es geht mit vielen Metalloxyden salzartige, im Wasser schwerlösliche Verbindungen ein, worin das Eiweiss die Stelle einer Säure vertritt. Daher fällt es die Oxyde aus ihren Salzen. Diese sogenannten Albuminate lösen sich in Alkalien und Säuren auf. Sie sind wichtig, weil sie sich stets bilden, wenn ein Metallsalz in den Magen gelangt.

Wie verhält sich das Casein gegen Säuren und Labmagen?

Es wird dadurch gallertig abgeschieden. Daher gesteht die süsse Milch beim Sauerwerden (die Bildung von Milchsäure aus dem Milchzucker).

Wodurch scheint die Löslichkeit der gelöst vorkommenden Proteinkörper bedingt zu sein?

Durch einen Gehalt von freiem Alkali, daher sie auf Zusatz von Säure niederfallen.

Wie unterscheiden sich die ausgeschiedenen (durch Säure, Siedehitze u. s. w. geronnenen) Proteinkörper?

Sie sind nicht mehr von einander mit Sicherheit zu unterscheiden.

Wo kommt Chitin vor?

In den Panzern mancher Infusorien, der Crustaceen, der Flügeldecken der Käfer.

Wodurch unterscheidet es sich von den Proteinkörpern?

Durch die Unlöslichkeit in kaustischen Alkalien und den Mangel der den Proteinstoffen eigenen Reaktionen.

Wodurch unterscheidet es sich von Zellulose?

Es enthält Stickstoff, giebt beim Erhitzen Ammoniak, unter Verbreitung des Federgeruchs, wird nicht blau durch Jod und Schwefelsäure.

Wie stellt man Chitin dar?

Durch Behandlung der Schalen von Crustaceen mit Alkalien und Säuren bleibt es zurück.

Leimsubstanzen.

Die Leimsubstanzen kommen nicht fertig in der Natur vor, sondern sind ein Kunstprodukt, sie entstehen aus den leimgebenden Geweben beim Kochen mit Wasser, indem diese sich in Leimsubstanz umwandeln. Die Beschreibung der leimgebenden Gewebe ist Sache der Anatomie, hier mag nur erwähnt werden, dass eine Menge an sich sehr verschieden organisirter Gewebe beim Kochen in Leim übergehen, so die fibrosen- und die Zellstoffgebilde, die organische Substanz der Knochen, der Knorpel und andere.

Man erhält die Leimsubstanz aus den leimgebenden Geweben

durch anhaltendes Sieden mit Wasser. Es entsteht dabei eine Lösung, welche die Eigenschaft hat, nach dem Erkalten zu einer Gallerte zu gerinnen. Da diese Gallerte eine sehr klebrige Eigenschaft besitzt, wie beim Tischlerleim ersichtlich ist, und man sie deshalb zum Zusammenleimen zweier Körper benützt, so hat man sie **Leim** genannt.

Die beiden, unten näher zu beschreibenden Leimsubstanzen stehen den Proteïnsubstanzen sehr nahe. Sie sind wie diese quaternär zusammengesetzt, ihr Stickstoffgehalt noch bedeutender als der der Proteïnkörper, wie diese enthalten auch sie Schwefel. Mit Bestimmtheit darf auch behauptet werden, dass sie sich durch den Lebensprocess aus den Proteïnkörpern erzeugen. Das Ei enthält nicht die Spur einer leimgebenden Substanz, sie entwickelt sich mit der Ausbildung des Embryo im Ei selbst, und kann daher nur aus der Proteïnsubstanz desselben sich erzeugen. Uebrigens sind die Reaktionen des Leims so verschieden, dass man die hieher gehörenden Stoffe unmöglich zu Proteïnverbindungen zählen kann. Nicht nur fehlen ihnen die bei den Proteïnkörpern aufgeführten Charaktere, sondern auch das Verhalten zu kochendem Wasser ist ein ganz den Proteïnsubstanzen fremdes. Während diese durch Kochen mit Wasser in den unlöslichen Zustand übergehen, werden die Leimkörper in Lösung gebracht. — Die Zersetzungsprodukte der trockenen Destillation sind in gleichen Familien die gleichen, und den, den stickstoffhaltigen Verbindungen beim Erhitzen eigenthümlichen, Geruch nach verbrannten Federn (der von brenzlichen Oelen herrührt) zeigen auch die Leimsubstanzen.

Man begreift demnach unter „**Leimkörper**“ solche quaternäre Verbindungen, welche beim Kochen aus gewissen Geweben entstehen, deren Lösung beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt.

Man unterscheidet zwei Leimkörper und zwei entsprechende leimgebende Gewebe, das **Chondrin**, den Knorpelleim, und das **Glutin**, Knochenleim, **Colla**. Dem Chondrin entspricht das **Chondrogen**, das chondringebende, dem Glutin das **Collagen**, das collaliefernde Gewebe.

Chondrin. Chondrogene sind alle ächten Knorpel, die Kno-

chen des Fötus in der Periode, wo noch wenig Knochenerde darin abgelagert ist, die Cornea des Auges, das Enchondrom (pathologisches Produkt, Knorpelgeschwulst).

Das Chondrin ist eine weisse, geschmacklose, durchsichtige Gallerte. Getrocknet stellt es eine spröde Masse dar.

Aus seiner Lösung wird das Chondrin gefällt durch Essigsäure, durch Alaun, Bleiessig, Eisenchlorid, Eisenvitriol; die Niederschläge lösen sich im grossen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf. Namentlich der gelbe Niederschlag mit Eisenchlorid ist charakteristisch.

Glutin (Colla). Collagen sind alle Knochen, die Knorpel nach ihrer Verknöcherung, die fibrosen Gewebe, die allgemeinen Decken, der Zellstoff und andere. Diese Gewebe sind dadurch charakterisirt, dass sie in Essigsäure und in Kalilauge aufquellen. Die Lösung des Glutin ist ihrem äussern Verhalten, so wie durch Geschmack nicht vom Chondrin unterschieden, aber alle bei diesem angegebenen Reagentien bringen in der Glutinlösung keinen Niederschlag hervor. Dagegen wird sie gefällt durch Gerbsäure in weissgrauen Flocken. Die dadurch entstandene Verbindung ist nach dem Trocknen sehr beständig, geht nicht in Fäulniss über, es ist die Substanz, welche wir im gemeinen Leben Leder nennen, dieselbe, welche durch Behandlung der Thierhäute mit Gerbsäure direkt entsteht. — Durch Mineralsäure gelöst, verliert das Glutin seine Fähigkeit, gallertartig zu erstarren. Concentrirte Schwefelsäure liefert damit Leucin und Leimzucker (s. diese).

Formel des Glutin nach Mulder:

$C^{13}H^{10}N^2O^5$. Enthält 18% Stickstoff, Chondrin etwa 14%.

Fibroïn.

Man versteht darunter einen eigenthümlichen Bestandtheil der Seide. Der Seidefaden ist ein hauptsächlich aus zwei Lagen zusammengesetzter Cylinder. Die äussere Lage besteht aus leimgebender Substanz, die zweite aus Fibroïn. Durch Auskochen mit Wasser und Essigsäure (welche Eiweiss Spuren entzieht), bleibt es als weisse, glänzende Masse, die sehr brüchig ist, zurück. Der Badeschwamm soll dieselbe Verbindung zur Grund-

lage haben. Das Fibroïn zeigt weder die Reaktionen des Proteïn, noch giebt es Leim, enthält aber 17% Stickstoff, steht daher vielleicht zwischen beiden.

Fragen über die Leimsubstanzen.

Was versteht man unter „leimgebende Gewebe“?

Solche, welche beim Kochen sich auflösen und beim Erkalten zu einer klebrigen Gallerte erstarren.

Wie unterscheiden sich leimgebende Gewebe und Proteïnsubstanzen?

Die leimgebenden Gewebe zeigen nicht die charakteristischen Reaktionen des Proteïn, namentlich aber werden sie in der Siedehitze gelöst, während bei dieser Temperatur Proteïnsubstanzen in die unlösliche Modification verwandelt werden.

Was haben die leimgebenden Gewebe mit den Proteïnsubstanzen gemein?

Einen hohen Gehalt an Stickstoff, einen geringen an Schwefel. Die Leimsubstanzen entstehen aus den Proteïnsubstanzen. Die Produkte der trockenen Destillation und einiger zersetzenden Agentien sind bei beiden gleich.

Wie erkennt man Chondrin?

Es wird durch Eisenchlorid gelb, durch Alaun und andere Reagentien weiss gefällt.

Wie erkennt man Glutin?

Es wird durch kein Reagens, ausser durch Gerbstoff gefällt.

Welche Substanzen liefern Chondrin?

Vorzugsweise alle ächten Knorpel.

Was versteht man unter Ledersubstanz?

Die Verbindung, welche durch Gerbsäure aus Glutinalgewebe gebildet wird.

Wo kommt Fibroïn vor?

In der Seide bildet das Fibroïn die innerste Lage des Seidenfadens.

Wie stellt man Fibroin dar?

Durch Auskochen der Seide mit Wasser und Essigsäure.

Wodurch unterscheidet sich Fibroin von leimgebender Substanz?

Es wird beim Kochen mit Wasser nicht gelöst, liefert keine Gallerte.

Extraktivstoffe.

Unter diese Gruppe gehören eine Menge unbekannter Substanzen. Mit Zunahme unserer Kenntnisse verliert sie an Umfang, da die näher studirten Körper bald an andern Stellen Platz finden. Noch vor einigen Jahren gehörten z. B. das Creatin, Creatinin u. a. hierher, nach ihrem genauen Studium erkannte man in ihnen bestimmte charakterisirte Stoffe und schied sie aus der Gruppe.

Im Allgemeinen versteht man unter Extraktivstoffe ein Gemisch von Stoffen, Rückstände alkoholischer, wässriger Auszüge aus Thier- und Pflanzenstoffen, die noch nicht näher untersucht sind. Solche sind unsere pharmaceutischen Extrakte zum grössten Theil.

Beim Abdampfen mancher Extraktlösungen setzt sich ein unlöslicher Körper von unbestimmt dunkler Farbe ab, den man als eine besondere Species der Extraktivstoffe mit dem Namen „Apothen“ (Absatz) bezeichnet hat. Man kennt diese Körper übrigens auch nicht.

Gerbstoffe und die damit zusammenhängenden Körper.

Der Stoff, welcher der Eichenrinde beim Gerben der Thierhäute die Fähigkeit ertheilt, diese in unverwesliche Ledersubstanz überzuführen, ist zuerst unter dem Namen Gerbstoff bekannt gewesen. Nach und nach hat man eine grössere Anzahl von ähnlichen Pflanzenstoffen aufgefunden, die dem Eichengerbstoff sehr ähnlich sind und mit dem gemeinsamen Namen „Gerbstoffe“ bezeichnet werden.

Alle diese Körper stammen aus dem Pflanzenreich, vorzugsweise aus der Rinde von Bäumen. Sie zeichnen sich aus durch ihren adstringirenden Geschmack und sind im Wasser, in Alkohol

und zum Theil in Aether leicht löslich. Ihre Lösung reagirt neutral, doch sind sie schwache Säuren, welche grosse Affinität zu Metalloxyden haben und diese aus ihren Lösungen als gefärbte Niederschläge fällen.

Die Gerbstoffe sind ternär, stickstofffrei. Ihre Formel ist complicirt und es ist aus mehreren Gründen glaublich, dass sie gepaarte Verbindungen sind. Namentlich spricht dafür der Umstand, dass jedem Gerbstoff eine bestimmte, einfach zusammengesetzte Säure entspricht. — Sie sind nicht flüchtig und geben bei der trockenen Destillation als Zersetzungsprodukt bestimmte neue Säuren (Brenzsauren).

Eichengerbstoff, Tannin, Gallusgerbsäure ($C^{28}H^9O^{17}$) + HO. Er findet sich in vielen Pflanzen, namentlich in allen Theilen von *quercus infectoria*. In Handel kommen von diesem Baume die Galläpfel, welche durch die bekannte Einwirkung der Gallwespe entstehen. Die Galläpfel enthalten sehr viel Gerbstoff und man benützt sie daher vorzugsweise zur Darstellung desselben, indem man ihn mit wasserhaltigem Aether auszieht. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt der Gerbstoff als glänzende, poröse Masse zurück, welche nach dem Zerreiben ein gelblich weisses Pulver liefert.

Der Eichengerbstoff löst sich im Wasser, Alkohol und Aether. Durch Kochen mit Salpetersäure liefert er Oxalsäure, mit andern Mineralsäuren behandelt geht er in die ihm entsprechende einfache Säure, die Gallussäure, über. Gleiche Einwirkung äussern Alkalien in der Wärme, und eine Art Gährung, in der ein eiweissartiger Körper als Ferment wirkt.

Der Eichengerbstoff fällt Eisenoxydsalze schwarzblau. Man benützte diese Reaktion früher zur Unterscheidung von andern Gerbstoffen, welche damit grüne Färbungen geben, allein diese Unterschiede sind nicht sehr charakteristisch.

Die *Gallussäure* ist das wichtigste Zersetzungsprodukt der Eisengerbsäure. Sie findet sich niemals in den Galläpfeln vorgebildet, sondern entsteht in einer Abkochung derselben durch Gährung, welche ein eiweissartiger Körper vermittelt. Doch kommt sie in einigen Pflanzen, wie Arnica-, Strychnos- und Rheum-Arten, fertig gebildet vor.

Am besten bereitet man die Gallussäure, indem man zuerst eine Abkochung der Galläpfel mit Schwefelsäure versetzt, den Niederschlag, welcher entsteht, sammelt und ihn mit verdünnter Schwefelsäure kocht. Beim Abdampfen krystallisirt die Gallussäure heraus, die man durch Umkrystallisiren aus der alkoholischen Lösung rein erhalten kann.

Die reine Gallussäure krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, schmeckt adstringirend, sauer. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Bildung von Brenzgallussäure. Ihre Salze sind sehr unbeständig, namentlich wenn sie freies Alkali enthalten, zeigen sie verschiedene Färbungen von gelb, blau, grün u. s. w., wobei die Gallussäure Sauerstoff aufnimmt, Kohlensäure abgibt und in sich absetzenden Humus verwandelt.

Catechugerbsäure ist der vorigen sehr ähnlich und wird, wie diese, aus dem Catechu (Terra Japonica), einem Extrakte aus Mimosa- und Palmenarten, bereitet. Sie fällt Eisenoxydsalze grün. Aehnlich ist die Gerbsäure des Kino.

Chinagerbsäure der Chinarinden. Sie wird dargestellt, indem man eine Abkochung von Chinarinde mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, und das niedergefallene chinasäure Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die dadurch abgeschiedene Säure stellt in festem Zustande eine harte gelbe Masse dar, die sich im Wasser, Aether und Alkohol löst. Ihre wässrige Lösung setzt an der Luft das sogenannte Chinarothe ab, eine Verbindung, welche vielleicht der Gallussäure entspricht, im Wasser nicht löslich ist. Dieses Chinarothe kommt in der China rubra fertig gebildet vor.

Humuskörper.

Die organisirten, zum Theil auch die nicht organisirten organischen Verbindungen gehen, sich selbst überlassen, unter dem Einfluss der Witterung und Temperatur, in braune, oder braunschwarze, moderartige Körper über. Die stickstoffhaltigen Substanzen verlieren dabei ihren Stickstoff als Ammoniak, ein Theil des Wasserstoffs wird als Wasser, ein Theil des Kohlenstoffs als Kohlensäure ausgeschieden, so dass Oxydation und Zersetzung

der ursprünglichen Materien neue einfachere hervorbringen, welche übrigens selbst noch weiterer Umbildung und Oxydation fähig sind. Derartigen Zersetzungsprodukten verdankt die Erdkruste ihre dunkelbraune, bis braunschwarze Färbung und man hat deshalb diese färbenden Stoffe Humuskörper genannt.

Die Humuskörper entstehen aber nicht bloß in der Natur durch Verwesung, sondern auch durch künstliche Einwirkungen, durch Säuren oder starke Alkalien auf organische Materie; z. B. durch Einwirkung starker Salzsäure, oder Schwefelsäure auf Kohlenhydrate.

Die Humuskörper sind ternär, stickstofffrei, nicht krystallinisch, fast geschmacklos und an sich geruchlos, nicht flüchtig. Einige sind schwache Säuren, lösen sich in Wasser oder in Alkalien auf, andere aber sind indifferent und in beiden unlöslich. Häufig finden sich die Humuskörper mit Ammoniak gepaart, namentlich die, welche durch die Verwesung stickstoffhaltiger Substanzen entstanden sind.

1) *Im Wasser lösliche Humuskörper.*

Hierhin gehören zwei schwache Säuren, welche sich in Quellen finden, die Quellsäure und die Quellsalzsäure.

Die *Quellsäure* (Acid. crenicum. $C^{24}H^{12}O^{16} + 3 HO$) ist gelblich braun, von schwach adstringirendem Geschmack, ohne Geruch. Sie findet sich in der Natur mit Ammoniak gepaart und kann in dieser Verbindung, gleichsam wie eine neue Säure, noch andere Basen aufnehmen.

Die *Quellsalzsäure* (Acid. aprocren. $C^{24}H^{12}O^{24} + 4 HO$) ist dunkelbraun, ebenso ihre wässrige Lösung. Sie schmeckt schwach sauer, röthet Lackmus. Ihre Salze sind schwarz. Sie lässt sich betrachten als Quellsäure $+ 8$ Sauerstoff und entsteht aus dieser durch Oxydation mit Salpetersäure. Auch die Quellsalzsäure enthält Ammoniak als Paarling gebunden und sättigt noch andere Basen.

Beide Säuren erhält man am besten aus den Quellabsätzen, indem man sie durch diese mit Kali auszieht, und nach Neutralisation der Lösung Kupferoxydsalz hinzufügt. Es entsteht dabei

ein brauner Niederschlag von quellsalzsaurem Kupferoxyd. In der Lösung befindet sich quellsaures Kupferoxyd, das durch Zusatz von Ammoniak als blassgrüner Niederschlag ausgefällt wird. Aus den Kupfersalzen erhält man die Säuren durch Schwefelwasserstoff, jedoch stets mit Ammoniak gepaart, welches nur schwierig zu entfernen ist.

2) *In Alkalien lösliche Humuskörper.*

Ulminsäure, Huminsäure und Geinsäure nennt man drei Humuskörper, die in Bezug auf ihre Zusammensetzung äusserer Eigenschaften und chemischer Verhalten nur wenig von einander verschieden sind, daher hier nur die Huminsäure näher beschrieben wird. Sie kommen fast immer mit Ammoniak gepaart vor, so in der schwarzen Ackererde, in vermoderten Ulmen- und Weidenstämmen. Aus der Ackererde oder dem moderartigen Holze bringt man sie durch Kochen mit Alkalien in Lösung, schlägt sie durch Schwefelsäure aus dieser nieder und wäscht den Niederschlag mit Alkohol aus.

Huminsäure lässt sich durch Kochen einer Zuckerlösung mit Salzsäure darstellen. Sie ist braun und löst sich in Alkalien mit brauner Farbe, indem sich huminsaure Salze bilden.

3) *In Alkalien unlösliche Humuskörper.*

Zwei fast gleich zusammengesetzte, vielleicht identische Stoffe, das Ulmin und Humin, sind hier zu bemerken. Sie sind ganz indifferent gegen Alkalien, gehen aber bei längerem Kochen mit ihnen in Humin- und Ulminsäure über. Es sind schwarze bis schwarzbraune Substanzen, die man auch wohl Humuskohle genannt hat, weil sie sich in Torfmooren und Braunkohlenlagern in grosser Masse finden.

Fragen über die Humuskörper.

Was versteht man unter Humuskörper?

Dunkle, erdfarbige Zersetzungsprodukte organischer Stoffe, von ternärer Zusammensetzung. Sie verdanken ihren Namen der Ackererde, deren Färbung sie verursachen.

Welchen chemischen Charakter besitzen diese Körper?

Sie sind theils schwache Säuren, theils indifferente Stoffe.

Wie kommen die sauren Humusverbindungen in der Natur vor?

Als Ammoniakpaarlinge, welche selbst wieder schwache Säuren sind.

Woraus stellt man die Quell- und Quellsalzsäure dar?

Aus den Quellabsätzen der Mineralquellen durch Behandlung mit Alkalien u. s. w.

Wie gewinnt man die indifferenten Humusstoffe?

Durch Einwirkung starker Säuren auf Kohlenhydrate.

Wie unterscheiden sich die sauren und indifferenten Humuskörper?

Erstere sind in Alkalien löslich, letztere nicht.

Wie führt man die indifferenten Humuskörper in die löslichen über?

Durch Kochen mit kaustischen oder kohlen-sauren Alkalien.

Farbstoffe.

Die Farbstoffe bilden eine Gruppe, welche ursprünglich nach ganz äusserlichen Merkmalen ihrer Glieder zusammengestellt wurde, und enthält daher gewiss eben so verschiedene Stoffe, wie die Gruppe der Extraktivstoffe. So lange wir genöthigt sind, ein so äusserliches Merkmal, wie die Farbe eines Körpers als Leitfaden bei der Einreihung in gewisse Abtheilungen zu benützen, so lange müssen wir zugestehen, dass wir das Wesen derselben noch nicht kennen. Unsinniger würde ja wohl Nichts erscheinen, als wenn wir heute in der anorganischen Chemie eine ähnliche Eintheilung zu Grunde legen wollten, und den Zinnober neben Mennige stellen, weil beide rothe Verbindungen sind. Der Zufall hat in die Reihe der Farbstoffe einige Körper geworfen, die innere Aehnlichkeit miteinander besitzen, und diese sucht man jetzt von neuem zu gruppieren.

Allgemeine, für die ganze Gruppe geltende Regeln lassen sich natürlich wegen der Differenz der Körper nicht aufstellen. Die wenigen, welche für viele Glieder passend sind, erstrecken sich meist auf Veränderung der Farbe durch Agentien.

Verändert werden die Farbstoffe, wie die tägliche Erfahrung lehrt, durch das Licht. Die organischen Farben blassen ab, wenn das intense Sonnenlicht sie anhaltend trifft, und können sogar ganz zerstört werden. Die Wirkung des Lichts wird durch Feuchtigkeit und Wärme auffallend begünstigt, ohne dass wir genau sagen können, welchen Antheil jedes Agens an der Umänderung der Farbe nimmt, um so weniger, als wir weder die chemischen Vorgänge, noch die Endprodukte der Zersetzung irgendwie kennen.

Die Alkalien und die Säuren wirken in verdünntem Zustande auf Pflanzenfarben wenig ein, sie verändern häufig die Farbe, doch so, dass sich diese wiederherstellen lässt. War die Veränderung durch eine Säure bewirkt, so wendet man zur Herstellung der ursprünglichen Farbe Alkali an, und umgekehrt. So wird Lackmus durch Säuren roth, durch Alkalien wieder blau. Anders verhalten sich diese Agentien im concentrirten Zustande, indem sie mit wenigen Ausnahmen zersetzend einwirken. Es können dabei anfangs (in der Kälte namentlich) gepaarte Verbindungen u. s. w. entstehen, gewöhnlich aber (vorzugsweise in der Wärme) bilden sich Humuskörper.

Die meisten Farbstoffe sind schwache organische Säuren, welche sich den Gerbstoffen anreihen, vielleicht mit ihnen in eine Gruppe zu stellen sind. Sie schlagen, wie jene, Metalloxyde der Metallsalze oft schon für sich allein, meist charakteristisch gefärbt, nieder. Viele werden in der Mischung mit einem Metallsalz erst auf Zusatz von Alkali gefällt, so namentlich viele Verbindungen der Thonerde, die unter dem Namen Lacke in den Handel kommen. Die Farbstoffe gewinnen in ihren Verbindungen mit Metalloxyden meist an Intensität ihrer Färbungen und die Lacke finden daher ausgedehnte Anwendung. Vorzugsweise wird die Thonerdelösung (essigsäure Thonerde oder Alaun) und Zinnchlorür zur Fabrikation der Lacke angewandt.

Das Chlor vernichtet die Farbstoffe ohne Ausnahme. Diese

Einwirkung ist jedoch nicht charakteristisch, da das Chlor alle organischen Materien zerstört und wenn dabei die Farbe auffallend schwindet, so ist das ebenso wenig bemerkenswerth, als die Erzeugung des weissen Calomel aus gelbem Jodquecksilber durch Einwirkung von Chlor.

Dem Chlor reiht sich in seiner Wirkung die schweflige Säure an, indem sie eine Menge Farbstoffe ihrer Farbe beraubt. Doch ist die Einwirkung nicht so bedeutend, da nicht immer sogleich eine vollkommene Zerstörung eintritt, sondern vielleicht nur eine chemische Verbindung der schwefligen Säure mit dem Farbstoff erzeugt wird. Es lassen sich daher manche durch schweflige Säuren gebleichte Farbstoffe auf Zusatz stärkerer Säuren wieder erzeugen. Die zerstörende Einwirkung der schwefligen Säure wird wohl in Reduktion des Körpers bestehen.

In der That finden wir, dass durch Reduktionsmittel (z. B. Eisenoxydul, welches sich dabei in Oxyd verwandelt) zuweilen farblose Stoffe aus gefärbten entstehen, wie dies beim Indigo der Fall ist und dass durch Oxydation der Farbstoff wiederhergestellt werden kann.

Farblose Stoffe gehen oft durch Paarung mit Ammoniak in gefärbte über, so namentlich einige Verbindungen, welche in Flechten vorkommen (Lackmus, Orseille). Diese Thatsache, dass farblose Körper oft durch Sauerstoffaufnahme oder durch Paarung mit Ammoniak in Farbstoffe übergehen, hat zur Aufstellung sogenannter „Chromogene“ (Farbenerzeuger) Anlass gegeben. Was übrigens von diesen zu halten ist, folgt aus der allgemeinen Betrachtung über die Farbstoffe von selbst; man könnte mit demselben Rechte alle Metalle Chromogene nennen, deren Oxyde und Ammoniakverbindungen gefärbt sind.

Merkwürdig ist die Einwirkung der Kohle auf die Farbstoffe, welche durch sie aus ihren Lösungen fast alle gefällt werden. Diese Thatsache ist noch nicht erklärt und lässt sich durch die Porosität, also durch bloße Capillarattraktion nicht erklären, da ja der noch porösere Platinschwamm diese Eigenschaft nicht besitzt. Es fällt dies mit der Einwirkung der Kohle auf Metalloxyd- und Alkaloidlösungen zusammen, welche gleichfalls durch Kohle gefällt werden.

Der Kohle ähnlich wirkt die organische Faser, sowohl die thierische Wolle, wie die Zellulose der Pflanzen. Allein ihre Wirkungsweise ist eher der Cappillarattraktion zuzuschreiben, da die Farbstoffe nicht sehr fest adhären, sondern sich meistens durch anhaltendes Auswaschen wieder entfernen lassen. Weit fester haften jedoch die organischen Farben auf der Faser, wenn diese zuvor mit Metalloxyden, namentlich aber Thonerdesalzen (essigsaurer Thonerde, sogenannter Beize) getränkt war und später durch schwach alkalische Laugen gezogen wird. Hierauf beruhen die meisten Methoden der Schönfärbereien.

Die Darstellungsweisen der einzelnen Farbstoffe, namentlich die Zersetzungsprodukte mancher hierher gehörigen Körper bieten zwar für Technik und Wissenschaft ein hohes Interesse, können aber hier nicht wohl im Detail erörtert werden, weil eine umständliche Behandlung dieses noch nicht klar beleuchteten Materials dem Lehrzweck nicht entspricht. Wir begnügen uns daher mit einer allgemeinen Uebersicht über die wichtigsten Farbstoffe, deren Darstellung und wissenswerthen Zersetzungsprodukte.

a) Stickstofffreie Farbstoffe.

Sie sind Produkte des Pflanzenreichs, mit Ausnahme des Carmin, welches aus dem Thierreich stammt. Sie scheinen in den Pflanzen vorgebildet zu sein, daher ihnen der Farbenreichthum der Pflanzenwelt angehört. Man unterscheidet hier hauptsächlich zweierlei Arten von Farbstoffen: solche, welche die Eigenschaften einer schwachen Säure besitzen, und in solche, die sich den indifferenten Harzen oder den Extraktivstoffen anreihen. Aus jeder der beiden Abtheilungen folgen einige Repräsentanten.

Carminsäure ($C^{28}H^{14}O^{16}$). Sie kommt in den ungeflügelten Weibchen von *Coccus cacti* (Mexico) in Form rother mikroskopischer Körner vor, welche mit Phosphaten, Fett u. s. w. verunreinigt sind. Aus dem getrockneten und zerriebenen Insekt wird die Carminsäure durch Ausziehen mit Alkohol und einer sehr weitläufigen Reinigung gewonnen.

Die reine Carminsäure ist purpurfarbig, in Wasser und Alkohol leicht, schwerer in Aether löslich. Ihre wässrige Lösung reagirt schwach sauer, verändert sich nicht an der Luft und wird durch Alkalien nicht gefällt. Sie löst sich in Salzsäure und Schwefel-

säure ohne Zersetzung. Mit Zinnsalz und mit Thonerde liefert sie prächtig purpurne Lackfarben. Ihre ammoniakalische, auch wässrige Lösung mit etwas arabischem Gummi abgerieben, giebt eine sehr dauerhafte rothe Dinte.

Durch Salpetersäure wird aus der Carminsäure neben Kleesäure eine in gelben Tafeln krystallisirende, stickstoffhaltige Säure, die Nitrocaccussäure erhalten.

Saflor ($C^{24}H^{15}O^{15}$) ist ein schön gelber, wenig haltbarer Farbstoff aus den Blüthen des *Carthamus tinctorius* (Aegypten, Ostindien). Man stellt den Saflor dar, indem man die Blüthen mit Wasser auskocht, die Lösung mit Essigsäure ansäuert und alsdann essigsaures Bleioxyd hinzufügt. Man trennt von dem entstehenden Niederschlage (proteïn- und gerbstoffige Verbindungen) die überstehende Flüssigkeit und versetzt diese mit Ammoniak. Der dadurch entstandene Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und die Lösung des Saflor bei möglichst abgehaltener Luft eingedampft (bei Luftzutritt zersetzt sich die Lösung leicht unter Absatz eines humusartigen Körpers).

Saflorroth lässt sich aus *Carthamus tinctorius* nach Entfernung des gelben Farbstoffs mit kohlensaurem Natron ausziehen. Der rothe Farbstoff schlägt sich aus der alkalischen Lösung durch Zusatz von Citronensäure nieder. Er bildet eine purpurfarbige, leicht zersetzbare Masse und ist daher zum Färben nicht geeignet.

Polychroit ist der scharlachrothe, in Wasser, Alkohol, Aether und Oelen leicht lösliche Farbstoff des Safran, welcher sich dadurch auszeichnet, dass er grosse Mengen Flüssigkeit noch gelb färbt.

Sandelroth ist ein harzartiger, schönrother Stoff des Sandelholzes (*Lignum santalinum*).

Fernambuck und *Brasilienholz* enthalten einen schön orange-farbenen, krystallinischen Farbstoff, das *Brasilin*, welches sich im Wasser, Alkohol und Aether mit rother Farbe löst. Man benutzt diesen Farbstoff, namentlich seine Thonerde und Zinnlacke zur Bereitung einer haltbaren rothen Dinte.

Klapproth. In der frischen Wurzel der *Rubia tinctorum* findet sich kein ausgezeichneter Farbstoff, sondern er entwickelt sich

erst beim Trocknen derselben. Durch Auskochen der Wurzel mit Alkohol u. s. w. erhält man einen in morgenrothen oder dunkelgelben Nadeln krystallisirenden Farbstoff, der sich zu orangefarbenen Krystallen sublimiren lässt. In concentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit blutrother, in Alkalien mit purpurner Färbung gelöst. Man nennt diesen Stoff *Alizarin* ($C^{14}H^5O^4 + 3HO$), er ist sehr wichtig in der türkisch-Rothfärberei.

Durch Salpetersäure geht er in die *Alizarinsäure* über, die in farblosen Krystallen anschießt.

Ausser dem *Alizarin* findet noch ein ternärer, in schönen gelben Tafeln krystallisirender Farbstoff, das *Rubincin* in der Krappwurzel.

Saftgrün. Die Beeren von *Rhamnus cathartica* werden zerstoßen, einer Art Gährung überlassen, alsdann ausgepresst und der Saft mit etwas Alaun und Potasche eingedampft. Der Rückstand ist eine dunkelgrüne Masse, die zuweilen als Wasserfarbe gebraucht wird. Durch Säuren wird das Saftgrün roth, durch Alkalien gelb gefärbt.

Curcuma. Die Wurzel der *Curcuma longa* enthält einen harzartigen gelben Farbstoff, der durch Alkalien braun wird. Man bedient sich daher der Curcumawurzel zur Bereitung eines gelben Reagenspapier zur Prüfung auf freien Alkalien.

Orleans ist ein Farbstoff, welcher im Fruchtfleisch der Saamen von *Bixa orella* vorkommt. Man gewinnt ihn durch Zerreiben mit Wasser aus dem Fruchtfleisch, oder durch eine Art Gährung, wobei es sich in gelben Massen absetzt. Der Farbstoff ist harzartig, man bedient sich desselben häufig, um eine schlecht aussehende, blasse Butter gelb zu färben, auch zum Färben von Zeug.

Kampechenholz enthält einen schwach gelblichen Stoff, der in säulenförmigen, schwachgelblichen Krystallen anschießt, das *Hämatoxylin* ($C^{40}H^{17}O^{15} + 8HO$). Man erhält ihn durch Ausziehen des käuflichen Kampechextrakt mit Aether. Bei Gegenwart von Basen und feuchter Luft oxidirt er sich augenblicklich und es entsteht ein neuer dunkelgrüner, roth durchscheinender,

metallglänzender Farbstoff, das Hämatein ($C^{40}H^{14}O^{16}$), welcher mit Basen röthliche, violette und blaue Salze bildet.

Chlorophyll. Der grüne Farbstoff der Blätter, welcher sich nur bei Einwirkung des Lichtes bildet, daher den in Dunkel aufgemessenen Pflanzen, den Bleichlingen fehlt, ist ein harzartiger Stoff. Das Chlorophyll färbt ungemein intensiv, da ein ganzer Baum in seinen frisch grünen Blättern nur wenige Drachmen Chlorophyll enthält. In den Blättern scheint es mit Wachs verbunden zu sein.

Man gewinnt das Blattgrün folgender Maassen: die frischen Blätter zieht man mit Aether aus, und lässt die ätherische Lösung verdunsten. Es bleibt dabei das Chlorophyll mit Wachs zurück. Aus dem Rückstande lässt sich letzteres mit heissem Alkohol ausziehen und scheint nur noch mit Spuren eines fremden Farbstoffs verunreinigt zu sein.

Das reine Blattgrün ist eine amorphe, dunkelgrüne, nicht krySTALLISIRENDE Masse, die den Harzen sehr ähnlich ist, und sich wie diese gegen Lösungsmittel verhält.

Erythrophyll ist das rothe Pigment, welches sich im Herbst in den Blättern vor ihrem Abfallen erzeugt, aber auch schon in Obstsorten und in manchen röthlichen Blättern vorkommt. Es scheint, wie das Chlorophyll nur bei Einwirkung des Lichtes zu entstehen, wird aber nicht, wie früher fälschlich angenommen, aus diesem gebildet. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, dagegen in Aether unlöslich. Durch Alkalien wird es blaugrün gefärbt.

Quarternäre Farbstoffe.

a) Ammoniak-Paarlinge.

Hierhin gehören die Farbstoffe, welche sich aus den Flechten darstellen lassen. Sie kommen nicht fertig in denselben vor, sondern es ist darin nur ein ternärer, stickstofffreier, farbloser Körper enthalten, der sich nach Einwirkung des Ammoniaks in den Farbstoff erst umwandelt. Es schliessen sich daher rücksichtlich der ursprünglichen Zusammensetzung diese Stoffe an die oben abgehandelten an.

Orseille. In einigen Lichen- und Variolaria-Arten ist ein ternärer Stoff, das Orcin ($C^{14}H^8O^4$) entweder für sich oder in Verbindungen enthalten, welches sich künstlich darstellen lässt. Dieser Stoff geht durch Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff in einen schönen rothen Farbstoff, eine Paarlingsverbindung des Orcin, in das Orcein über, welches eine Art von Säure vorstellt und mit Metalloxyden Niederschläge giebt. Auf die Gewinnung dieses Stoffes beruht die Darstellung der Orseille, die als rother Flechtenfarbstoff in den Handel kommt.

Im Grossen gewinnt man die Orseille dadurch, dass man die zerkleinerten Flechten mit Wasser und faulendem (ammoniakhaltigem) Urin verwesen lässt, und das erzeugte Pigment nach und nach sammelt.

Lackmus ist ein Flechtenfarbstoff der Lecanora tartarea. Es wird zur Gewinnung des Lackmus die Flechte gemahlen und mit faulendem Harne der Luft zur Verwesung dargeboten. Es bildet sich hier nach und nach ein blauer Farbstoff, den man sammelt und gewöhnlich unter Zusatz von Kreide in Würfel formt. Die Fabrikation des Lackmus wird zwar geheim gehalten, allein sie ist der der Orseille ähnlich und es findet dabei ein ähnlicher Process statt.

Der wässrige Auszug des Lackmus wird wegen seiner grossen Empfindlichkeit als Reagens auf Säuren benützt, mit denen es sich roth färbt. Der geröthete Lackmus wird durch Alkalien wiederum gebläut.

b) Stickstoffhaltige Farbstoffe, die ohne Ammoniakeinwirkung sich bilden.

Indigo. Dieses blaue Pflanzenpigment kommt nicht fertig in den Pflanzen, welche Indigo liefern vor, sondern bildet sich aus einem farblosen Körper, dem sogenannten Indigweiss. Die Pflanzen, welche vorzugsweise Indigo enthalten, sind Indigofera-, Isatis- und Polygonum-Arten, wovon jedoch nur die erste gewöhnlich, selten die zweite zur Fabrikation des Indigo in Substanz benutzt wird.

Man gewinnt den Indigo, indem man die Indigofera-Arten während der Blüthezeit sammelt, zerkleinert und bei 25° einer

Gährung unterwirft*), sodann den gelben Saft auspresst und diesen der Luft überlässt. Nach und nach setzt sich das blaue Pigment ab.

Der Indigo des Handels enthält ausser dem reinen blauen Pigment noch mancherlei theils absichtliche, theils bei der Bereitungsort freiwillig sich erzeugende Beimischungen, wie Kalk, Indigroth, Indigbraun und Indigleim, Salze, Ammoniak, als Verfälschung wohl Amylum, Harz, Berlinerblau. Eine gute Indigosorte soll auf den Bruch einen Kupferglanz besitzen, äusserlich aber gleichmässig dunkelblau aussehen.

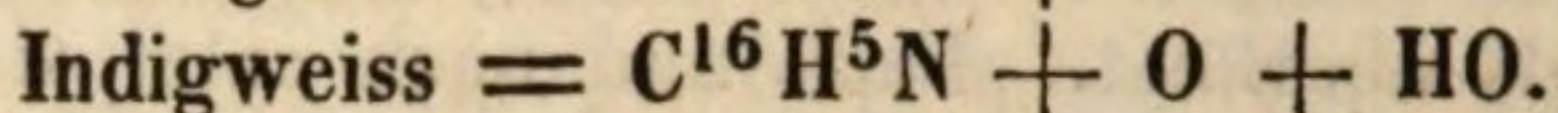
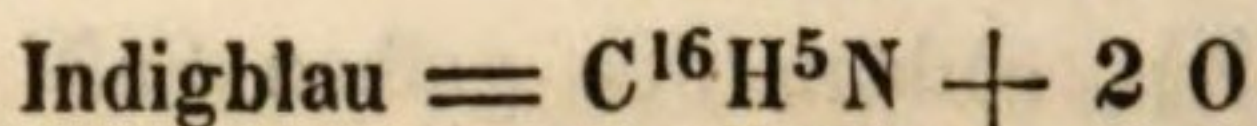
Ganz reines Indigblau erhält man aus dem unreinen, fein gepulverten Indigo durch vorsichtige Sublimation (oft sogar krystallinisch) und nachherigem Auskochen mit Alkohol um brenzliche Nebenprodukte zu entfernen. Es ist ein neutraler, ganz unlöslicher Körper; wenn er in Lösung kommt, z. B. durch concentrirte Schwefelsäure, so bilden sich stets gepaarte Verbindungen.

Indigweiss, Farbloser Indigo. Das Indigblau erleidet durch Einwirkung von Alkalien und reducirenden Stoffen eine eigenthümliche Veränderung. Er verliert nämlich unter Angabe von Sauerstoff seine blaue Farbe, und verwandelt sich in einen farblosen Stoff, der beim Abdampfen im luftbaren Raume in farblosen Krystallen anschießt. Dieser farblose Indigo hat aber eine sehr grosse Affinität zum Sauerstoff und färbt sich augenblicklich dadurch wieder blau. Er ist in Alkalien löslich, wird aber aus seiner Lösung wieder durch Säuren gefällt.

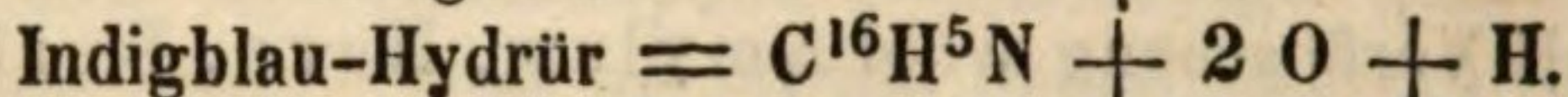
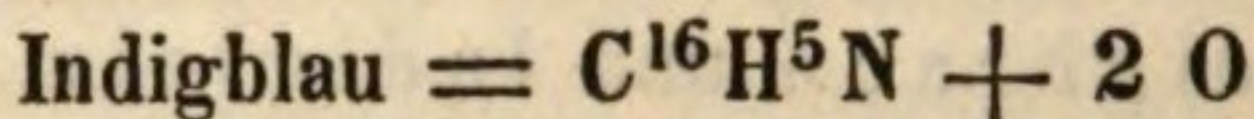
Man bedient sich zur Gewinnung des farblosen Indigo gewöhnlich der gleichzeitigen Einwirkung des Kalkhydrat und Eisenvitriol, wodurch Eisenoxydulhydrat gebildet wird. Dieses frisch gefällte Eisenoxydulhydrat dient als Reduktionsmittel des Indigo und verwandelt ihn in Indigweiss, indem es selbst zu Eisenoxyd wird.

Beistehende Formel zeigt die Beziehung des Indigblau zum Indigweiss.

*) Vielleicht ist auch in den Indigo liefernden Pflanzen ein farbloser Stoff, der bei der Gährung sich mit Ammoniak paart und durch Sauerstoffaufnahme in den blauen Farbstoff übergeht.



Es enthält demnach das Indigweiss ein At. Sauerstoff weniger, als das Indigblau, nimmt aber dafür ein At. Wasser in seine Verbindung auf. — Man kann das Indigweiss auch als Hydrür des Indigblau ansehen:



Die Lösung des Indigweiss nennt der Färber die Indigküpe. Man benützt sie zum gleichmässigen dauerhaften Blaufärben, indem man den zu färbenden Stoff in die Flüssigkeit taucht und der Luft aussetzt, wobei der farblose Indigo sich durch Sauerstoffaufnahme wieder in den blauen umwandelt.

Indigschwefelsäure entsteht durch Auflösen des fein gepulverten Indigo in concentrirter Schwefelsäure. Sie ist eine gepaarte Säure und wird auch *Coerulinschwefelsäure* genannt. Setzt man kohlensaures Natron oder Kali zu dieser Säure im Ueberschuss, so entsteht ein Salz, welches in der Salzlösung unlöslich ist, daher niederschlägt. Der blaue Niederschlag löst sich aber in reinem Wasser mit tiefblauer Farbe auf, und dient desshalb, unter dem Namen löslicher Indigo, blauer Karmin, als Waschbläue.

Eine Reihe interessanter Zersetzungsprodukte des Indigo, namentlich mit Salpetersäure, sind bekannt, welche jedoch hier nicht aufgeführt werden können.

c) Stickstoffhaltige Farbstoffe der Thierwelt.

Blutroth. Hämatosine. Es kommt in den Blutkörperchen der Wirbelthiere vor, und ist der Grund ihrer rothen Farbe. Man stellt es aus dem eingetrockneten Blut dar, indem man dieses mit Schwefelsäure haltendem Alkohol auszieht, aus der braunrothen Lösung durch kohlensaures Ammoniak das aufgelöste schwefelsaure Globulin fällt, und die Lösung abdampft. Beim Abdampfen setzt sich das Blutroth als rothes Pulver ab. Das so erhaltene Präparat ist aber nicht das unzersetzte Blutroth der Blutkörperchen, sondern scheint ein Zersetzungsprodukt desselben zu sein, da es weder die schön rothe Farbe des Bluts besitzt, noch durch Einwirkung des Sauerstoffs, wie dieses, hellroth wird.

Der Blutfarbstoff ist eine quaternäre Verbindung, zu der sich noch Eisen gesellt hat. Es ist nicht bekannt, in welcher Beziehung dieses Metall zum Farbstoff steht. Das Eisen kann dem Blutfarbstoff entzogen werden, ohne dass die Farbe sich verändert. Merkwürdig bleibt immerhin die Thatsache, dass sich das Eisen nicht durch gewöhnliche Reagentien im Blut, ohne Zerstörung des Bluthroths, nachweisen lässt, und man hat deshalb angenommen, dass sich dieses Metall in einem Radikal befinde, ähnlich den Ferrocyanverbindungen. Das normale Blutroth enthält gegen 9⁰/₀ Eisen.

Harnroth. Im Harn ist dieser Farbstoff stets, doch ist seine Menge so gering, dass er nur eine gelbe Färbung verursacht. Er findet sich in den röthlichen Harnsedimenten, und kann daraus durch Ausziehen mit Alkohol und Verdampfung der Lösung erhalten werden. Er stellt ein rothes Pulver dar von sehr wechselnder Zusammensetzung, und es scheint fast, als ob der Harnfarbstoff ein Gemisch von Zersetzungsprodukten des Blutroths sei.

Ein blauer Farbstoff findet sich im Blut niederer Thiere, z. B. Helix-Arten, dessen Färbung von Kupfergehalt herrührt.

Melanose. Schwarzes Pigment. Dieser Farbstoff ist normal im Grunde des Auges, in der Haut des Negers abgelagert, findet sich auch in Muttermälen, den Bronchialdrüsen der Erwachsenen und in vielen pathologischen Produkten. Es ist ein unlöslicher, indifferenter Körper, der ganz sicher ein Zersetzungsprodukt des Blutroths ist. Man hat ihn zuweilen für reine Kohle gehalten, allein diese Ansicht ist entschieden falsch, da er nur gegen 80⁰/₀ Kohlenstoff enthält und durch Chlorgas entfärbt wird.

Gallenfarbstoff. Nach Berzelius kommen in der Galle drei Arten von Farbstoffe vor, ein grüner, Biliwerdin genannt, ein brauner und ein rothgelber. Vielleicht sind die letzten beiden ein Zersetzungsprodukt des ersten.

Der Farbstoff der Galle ist daran zu erkennen, dass er mit concentrirter Salpetersäure ein eigenthümliches Farbenspiel hervorbringt, indem sich dadurch grün, gelb, roth und zuletzt wieder grün färbt. Genau ist der Farbstoff der Galle noch nicht untersucht, doch scheint er eine schwache Säure zu sein, da er mit

Bleisalzen Niederschläge giebt, welche seine Verbindung mit Bleioxydhydrat darstellen.

Fragen über die Farbstoffe.

Welche Stoffe rechnet man vorzugsweise zu den Farbstoffen?

Solche, welche eine ausgezeichnete Farbe besitzen, und deren chemische Verhältnisse noch nicht so genügend erforscht sind, dass sie in andern Gruppen eingereiht werden können.

Durch welche Agentien werden die Farbstoffe leicht verändert?

Durch Säuren, Alkalien, Licht, Wärme, Sauerstoff, schweflige Säure, Chlor.

Wie verhält sich schweflige Säure gegen Farbstoffe?

Sie werden anfangs nicht dadurch zerstört, sondern es bilden sich Verbindungen, aus welchen durch stärkere Säuren die Farbstoffe wieder hervortreten.

Welchen Charakter zeigt die Mehrzahl der Farbstoffe?

Den einer schwachen Säure.

Wie wird Carmin dargestellt?

Durch Ausziehen der gepulverten Cochenille mit Alkohol, und Reinigen des erhaltenen Produkts mit Aether.

Wozu verwendet man in der Analyse das Gelb der Curcuma?

Zur Entdeckung freier Alkalien, welche damit eine braune Färbung geben.

Wie verhält sich Lackmus gegen Säuren?

Es wird dadurch roth und Alkalien stellen die blaue Farbe wieder her.

Wie sind die Flechtenfarbstoffe zusammengesetzt?

Aus einem ternären Körper, der sich mit Ammoniak gepaart hat.

Wie wird Chlorophyll gewonnen?

Durch Ausziehen der grünen Blätter mit Aether, Verdampfen der Lösung und Reinigen des Rückstandes von anhängendem Wachs durch heissen Alkohol.

Wie gewinnt man den Indigo?

Durch eine Art Gährung der gestampften, Indigo führenden Pflanze bildet sich der Farbstoff und setzt sich aus der abgossenen Flüssigkeit ab. Zuerst ist der farblose Indigo in Lösung, aus dem durch Oxydation der blaue sich bildet.

Wie kann man ganz reines Indigblau darstellen?

Durch vorsichtige Sublimation des gewöhnlichen Indigo.

Was ist weisser Indigo?

Ein Reduktionsprodukt aus dem blauen Indigo.

Wie stellt man den weissen Indigo dar?

Man lässt frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat (Eisenvitriol und Kalkmilch) auf den blauen Farbstoff einwirken, und fällt ihn aus der klaren alkalischen Lösung durch eine Säure.

Was versteht man unter Indigküpe?

Eine alkalische Lösung des weissen Indigo, welche man zum Blaufärben benützt.

Wie wird Blutroth dargestellt?

Durch Ausziehen aus dem eingetrockneten Blut mit Schwefelsäure haltendem Alkohol.

Wie kann man Eisen in Blutroth nachweisen?

Man glüht es, zieht den rothbraunen Rückstand mit kochender Salzsäure aus und weist in der erhaltenen Lösung das Eisen wie gewöhnlich nach.

Wie kann man das Harnroth gewinnen?

Durch Auskochen der gelbrothen Harnsedimente mit Alkohol und Verdampfen der erhaltenen Lösung.

Ätherische Oele.

Schon seit langer Zeit hat man die flüchtigen Oele in eine Gruppe zusammengestellt und rechtfertigte diese Anordnung hauptsächlich durch das physikalisch ähnliche Verhalten und durch eine meistens fast gleiche Wirkung auf den menschlichen Organismus.

Man begreift unter ätherischen Oelen solche Substanzen, die äusserlich den fetten Oelen ähnlich sind, wie diese auf Papier einen Fettfleck machen, sich sehr wenig oder gar nicht im Wasser lösen und bei höherer Temperatur ohne Ausnahme flüchtig sind. Anfangs waren nur ätherische Oele von Pflanzen bekannt, und da sie die Gerüche, meist auch die Wirkungen derselben vermitteln, so nannte man sie *Spiritus rectores*, auch wohl wesentliche Oele im Gegensatz zu den indifferenten, nicht flüchtigen Oelen. Was die Zusammensetzung anlangt, so kommen alle möglichen Arten von organischen Verbindungen vor, sowohl einfache Kohlenwasserstoffe, als ternäre, quaternäre und selbst schwefelhaltige Körper. Namentlich sind aber in dieser Gruppe die zahlreichsten Beispiele von Isomerie, Metamerie und Polymerie auf eine unerklärliche Weise vereinigt und oft sehr in die Augen fallend.

Der Luft dargeboten, verändern sich die meisten ätherischen Oele durch eine Art Verwesung, sie oxydiren sich und bilden Harze, wobei die Einwirkung des Lichtes von wesentlichem Einfluss zu sein scheint.

Viele ätherischen Oele, welche von einer Pflanze erhalten werden, bestehen wiederum aus mehreren, und es ist Regel, dass dabei ein Sauerstoff enthaltendes Oel mit einem einfachen Kohlenwasserstoff gemischt ist. Oft lassen sie sich durch rechtzeitig unterbrochene Destillation fast rein trennen, fast ohne Ausnahme durch Destillation über kaustisches Kali. Das Kali hält dabei das sauerstoffhaltige Oel, welches den Charakter einer schwachen Säure besitzt, zurück, während der ätherische Kohlenwasserstoff überdestillirt.

Auch kommen Gemische von ätherischen Oelen vor, von denen das eine, *Stearopten* genannt, fest, das andere, *Eläopten*, flüssig ist. Die Eläoptene lassen sich in solchen

Fällen bei niederen Temperaturgraden, wo das Stearopten sich fast ganz in Krystallen ausgeschieden hat, durch blosses Abgiessen trennen.

Manche ätherische Oele gehen mit Wasser Verbindungen ein und man hat diese Hydrate mit dem allgemeinen Ausdruck *Kamphorarten* bezeichnet. Doch ist dieser Name durch den Gebrauch oft weiter ausgedehnt. Kräftig Wasser anziehende Mittel, unter denen die geschmolzene *Phosphorsäure* vor allen gebräuchlich ist, entziehen das aufgenommene Wasser, und setzen bei der Destillation das ätherische Oel wieder in Freiheit.

Die meisten ätherischen Oele sind Naturprodukte, doch wird eine grosse Anzahl künstlich bereitet, namentlich aus Kohlenhydraten und Proteinkörpern durch Einwirkung verschiedener Agentien. So z. B. kann Bittermandelöl durch Destillation der Proteinstoffe mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erzeugt werden.

Die natürlich vorkommenden flüchtigen Oele stellt man auf verschiedene Weise dar. Ist das Oel in grosser Menge vorhanden, so gewinnt man es oft durch blosses Auspressen der Pflanzentheile, welche es enthalten. Diese Methode findet z. B. beim Citronenöl Anwendung, welches man aus den Citronenschalen auspresst. Doch sind die käuflichen, ausgepressten ätherischen Oele stets mit fremden Stoffen verunreinigt und bedürfen einer reinigenden Destillation für die meisten Benützungen.

Ausgedehnter ist die Darstellung durch Destillation der Pflanzentheile mit einem Fluidum. Gewöhnlich destillirt man durch Auskochen mit Wasser die Oele ab, und wiewohl der Siedepunkt der Oele höher als der des Wassers ist, so gehen sie doch mit den Wasserdämpfen über. Sind die ätherischen Oele schwerer, als Wasser, so finden sie sich in dem Destillate am Boden, sind sie leichter, so schwimmen sie obenauf. Zu ihrer Trennung vom Wasser bedient man sich der sogenannten Florentiner Flaschen, welche durch Ausflusslöcher am obern und untern Theile des Gefässes sehr passend zu diesem Zweck hergerichtet sind.

Liegt der Siedepunkt des ätherischen Oeles hoch, so dass man sehr langsam mit Wasserdämpfen das Oel abdestilliren kann, oder ist das Oel sehr werthvoll und man will desshalb eine Mi-

schung mit Wasser, von dem es nur unvollständig zu trennen ist, vermeiden, so erhitzt man das ölliefernde Material mit einem fetten Oele (reinem Olivenöl) oder Schweinefett. Hier kann natürlich nur das ätherische Oel übergehen, und bei guter Abkühlung der zu verdichtenden Dämpfe kein erheblicher Verlust entstehen.

Sehr selten wählt man die Darstellungsweise, wo man die Pflanzentheile oder ätherisch Oel haltende Harze zuerst mit Alkohol auszieht, diesen verdunsten lässt, und durch Destillation des Rückstandes das Oel isolirt.

Verfälschungen. Wegen des hohen Werthes der ätherischen Oele findet ein häufiger Betrug durch Verfälschung statt, ja man kann wohl sagen, dass mit keinem Handelsartikel ein so gemeiner, ausgedehnter, fabrikmässiger Betrug getrieben wird, als mit den ätherischen Oelen, und es ist eine bekannte Sache, dass selbst gute Bezahlung der Waare kein Schutzmittel ist. Leider hat die grosse Lust zu diesem unerlaubten Treiben darin ihren Grund, dass einige Verfälschungen nur sehr schwer zu entdecken sind, andere aber gar nicht. Doch hat der rastlose Eifer der Chemiker schon einige Mittel aufgefunden, die grössten Verfälschungen zu ermitteln. Viele sehr werthvolle ätherische Oele sind einfache Kohlenwasserstoffe, sie dürfen daher (wenn sie rein sind) nur unerhebliche Mengen Sauerstoff enthalten. Zur Verfälschung bedient man sich aber meistens des Alkohol oder eines wohlfeilen sauerhaltigen, ätherischen Oels, welche man leicht dadurch entdecken kann, dass man Kalium hineinwirft. Findet eine bemerkenswerthe Oxydation statt, bei Alkohol namentlich Wasserstoffentwicklung, so ist eine Verunreinigung vorhanden.

In den ternären Oelen kann Alkohol durch Zusatz von Wasser entdeckt werden, welches ihn aufnimmt. Man findet ihn in dem zugefügten Wasser nach Entfernung des reinen ätherischen Oel, und in der Volumverminderung, welche die zu prüfende Masse durch den Austritt des Alkohol erlitten hat.

Fette Oele werden trotzdem, dass sie leicht zu entdecken sind, zuweilen als Verfälschungen gefunden. Man entdeckt sie dadurch, dass sie beim Abdestilliren des ätherischen Oels zurückbleiben

oder noch besser daran, dass sie einen beim Erwärmen nicht zu entfernenden Fettfleck auf dem Papier hinterlassen.

Wohlfeile ätherische Oele, wie Terpentinöl, kann man zuweilen beim Reiben des Oels zwischen den Fingern am Geruch nachweisen.

In den Officinen sind eine Reihe von destillirten Wässern officinell, welche Auflösungen von ätherischem Oele im Wasser darstellen. Diese Wässer enthalten äusserst wenig davon, weil die ätherischen Oele fast unlöslich im Wasser sind. Die destillirten Wässer verderben an der Luft sehr bald, indem sich das wenige aufgelöste Oel verharzt oder sonstige Zersetzungen eingeht.

Aetherische Oele, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten.

In dieser Abtheilung kommen die meisten Isomerien und Polymerien vor. Hier entdeckt man das Verhältniss solcher Körper zu einander am leichtesten aus ihren Verbindungen mit Salzsäure.

Wenn wir z. B. finden, dass die Verbindung

der Salzsäure mit Citronenöl $C^{10}H^8 + HCl.$

„ „ „ „ Terpentinöl $2(C^{10}H^8) + HCl.$

„ „ „ „ Imperatoriaöl $3(C^{10}H^8) + HCl.$

anzusehen sind als Multipla eines Stoffs mit einem Atom Salzsäure, so folgt daraus jedenfalls, dass hier eine Polymerie anzunehmen ist.

Terpentinöl wird erhalten durch Destillation des Terpentins (ein Gemisch von Harz und ätherischem Oel, welches aus Tannen- und Fichtenarten von selbst oder durch Einschnitte ausfliesst) mit Wasser. Es ist ein farbloses, balsamisch riechendes Oel, von brennendem Geschmack, welches an der Luft leicht verharzt. Durch Einleiten von Salzsäuregas erhält man eine feste krystallinische Verbindung.

Ein Hydrat des Terpentinöl ist in Krystallen zu erhalten, wenn man dasselbe mit Wasser längere Zeit, namentlich auf Zusatz von etwas Salpetersäure stehen lässt.

Aehnliche Oele, welche sich durch ihre charakteristischen Gerüche auszeichnen, sind das Citronenöl, Bergamottöl,

Nelkenöl (dessen Kohlenwasserstoff). Kümmel-, Wachholderbeeren-, Kubeben- und Fenchelöl.

Hieran reihen sich eine Menge ätherischer Oele.

Steinöl (Oleum petrae). Dieses ätherische Oel quillt an einigen Orten (am kaspischen Meer) aus der Erde, und scheint durch Einwirkung grosser Hitzgrade aus unterirdischen Kohlenlagern gleichsam abdestillirt zu werden. Es ist farblos, von durchdringendem Geruch. Man benützt es gewöhnlich, um Kalium und Natrium vor Oxydation zu schützen, indem man sie unter einer Decke des Oels aufbewahrt.

Sauerstoffhaltige, ätherische Oele.

Sie werden meistens bei der Destillation über schmelzendes Kali zurückgehalten, weil sich durch Einwirkung des Kali eine Säure daraus bildet. Viele scheinen bloße Hydrate eines Kohlenwasserstoffs zu sein, andere aber sind als innige ternäre Verbindungen anzusehen.

Laurineenkampher ($C^{20}H^{16}O$). Der gewöhnliche Kampher stammt von *Laurus Camphora*, kommt aber auch in andern Pflanzen, namentlich Labiaten, vor. Man gewinnt ihn durch Sublimation aus fast allen Theilen der *Laurus*-Art. Zuweilen kommt er schon krystallisirt in den Baumstämmen vor. Er ist weiss, durchscheinend von eigenthümlichem Geruch, sehr flüchtig. Auf Wasser in Pulverform geworfen, zeigt er eine fortwährende Rotation, welche daher zu rühren scheint, dass stets Theile verdunsten. Im Wasser ist er sehr wenig, in Alkohol, Aether, Essigsäure, ätherischen und fetten Oelen leicht löslich. Mit Salpetersäure erhitzt, bildet der Kampher die Kamphersäure, ein krystallinischer, im Wasser leicht löslicher Körper.

Borneokampher ($C^{20}H^{16} + 2HO$) ist dem Laurineenkampher sehr ähnlich, und geht durch Oxydation mit Salpetersäure unter Verlust von 2 Atom Wasserstoff in denselben über. Er stammt von *Dryobalanops Camphora*.

Viele Stearoptene, wie Anisin, Helenin u. a. gehören hierher.

Cantharidin ist ein thierischer Kampher aus der *Lytta vesicatoria*. Zu seiner Gewinnung zieht man gepulverte Canthariden

mit Weingeist aus, dampft ab, und behandelt den Rückstand mit Aether, aus dessen Lösung das Cantharidin in grünen, glänzenden Schuppen krystallisirt, welche sich unzersetzt verflüchtigen lassen. Bekannt ist die Wirkung der spanischen Fliegen auf die Haut und das Uro-Genitalsystem, welche von dem Gehalt an Cantharidin abhängt.

Fermentole sind künstliche ätherische Oele, welche durch eine Art Gährung entstehen, wenn man Pflanzentheile, wie Eichen- oder Weidenblätter mit Wasser stehen lässt.

Furfurol wird erhalten durch Erhitzen der Kleie mit concentrirter Schwefelsäure.

Die Fermentole und Furfurol sind nur als Beispiele künstlicher ternärer Oele aufgeführt, sie finden bis jetzt keinerlei Anwendung.

Ternäre ätherische Oele, welchen ein besonderes Radikal zu Grunde zu liegen scheint.

Die Beziehungen, welche die hierhin gehörigen Oele zu ihren Oxydationsprodukten und Paarlingen haben, veranlassen die Annahme eines Radikals für bestimmte Verbindungsweisen. Doch sind noch Streitigkeiten darüber, welcher Art das Radikal sei, indem einige als solche einfache Kohlenwasserstoffe, andere aber ternäre Verbindungen annehmen. Beim Bittermandelöl soll diese Streitfrage an einem Beispiel erläutert werden.

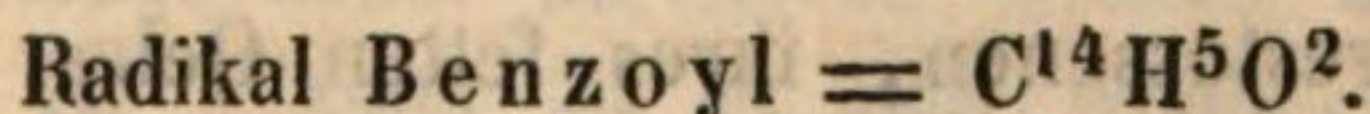
Bittermandelöl ($C^{14}H^6O$). Es kommt in der Natur sehr selten fertig gebildet vor, und wird gewöhnlich künstlich durch Destillation der feingestossenen, ihres fetten Oeles beraubter bitterer Mandeln (Mandelkleie) mit Wasser bereitet. Hier bildet es sich durch Einwirkung des Emulsin auf Amygdalin durch eine Art Gährung (S. Amygdalin). Auch bei der Destillation der Proteinsubstanzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird dieses Oel erzeugt.

Das aus Mandeln gewonnene Oel enthält stets Blausäure, welche durch Rectification über Kalkhydrat und Eisenchlorür (wobei Berlinerblau entsteht) entfernt wird. Das so gereinigte Bittermandelöl ist farblos, riecht der Blausäure ähnlich, und scheint nicht heftig zu wirken. Es besitzt einen brennenden Geschmack, den es selbst seiner wässrigen Lösung (enthält c. $\frac{1}{1000}$) mit-

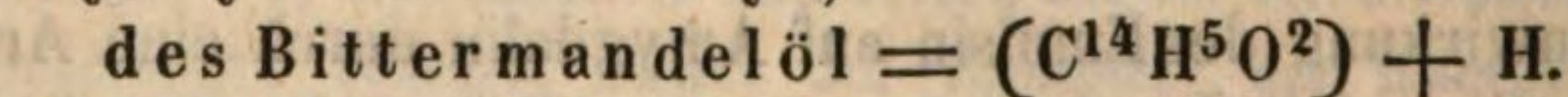
theilt. An der Luft oxydirt es sich und verwandelt sich in Benzoësäure. Bei der Behandlung mit schmelzendem Kali geht es sogleich diese Oxydation ein. Bleibt es längere Zeit mit Alkalien in Berührung, so verwandelt es sich in das polymere Benzin ($C^{28}H^{12}O^4$), einem farb-, geruch- und geschmacklosen, krystallinischen Körper, der sich unzersetzt sublimiren lässt, bei Einwirkung hoher Temperatur aber in Bittermandelöl sich wiederum verwandelt.

Aus dem Bittermandelöl lässt sich durch gewisse Processe ein Körper erzeugen, der in farblosen Tafeln krystallisirt, in Aether löslich ist und sich verflüchtigen lässt. Diesen Stoff hat man Picramyl genannt. Da das Picramyl ein einfacher Kohlenwasserstoff ist ($C^{14}H^6$), der durch Sauerstoffaufnahme bei Einwirkung von oxydirenden Substanzen (Chromsäure) sich in Bittermandelöl umändern lässt, so hat man dasselbe für das Radikal desselben angesehen. In der That zeigt das Picramyl ein den Radikalen ähnliches Verhalten, indem es sich mit Schwefel, Chlor u. s. w. verbinden kann. So einleuchtend es gewiss sein muss, dieses Picramyl als das Radikal des Bittermandelöl und der Benzoësäure (s. diese) anzusehen, so haben doch einige Chemiker für diese Verbindungen ein ternäres Radikal, Benzoyl, angenommen. Hiedurch entsteht eine unerhebliche Verschiedenheit in den Formeln, wozu beifolgendes Schema als Erläuterung dienen mag.

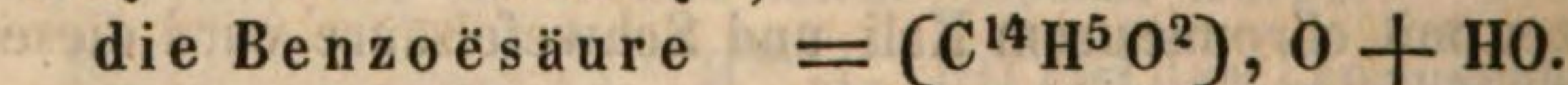
Ansicht von Liebig und Dumas.



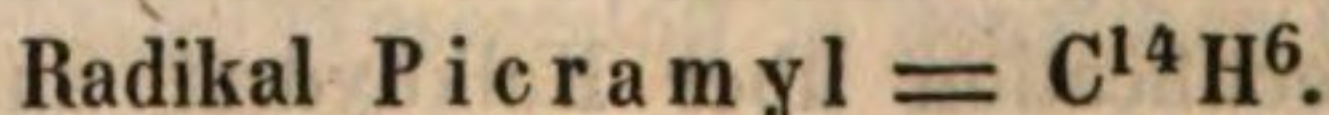
Hydryr des Benzoyl,



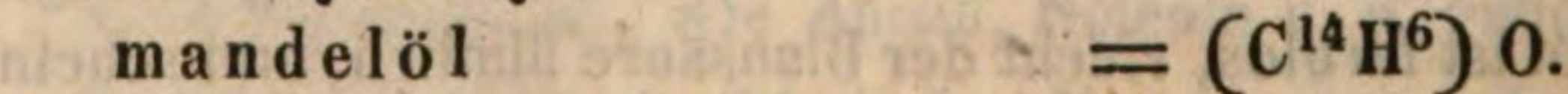
Oxyd des Benzoyl,



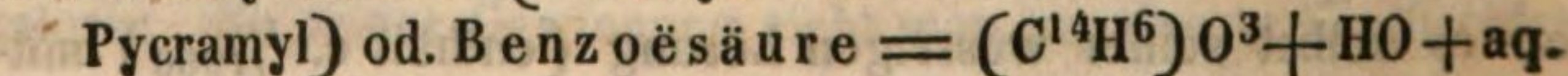
Ansicht von Berzelius und Loewig.



Picramyloxyd od. Bitter-



Picramylsäure (2. Oxyd des



Benzoësäure. In der Natur kommt diese Säure sehr häufig vor, namentlich in den aromatischen Balsamen, wie im Peruvianischen und andern. Vorzugsweise ist sie im Benzoëharz enthalten, welches daher zur Darstellung benützt wird. Durch freiwillige oder künstliche Oxydation des Bittermandelöl entsteht immer Benzoësäure, daher sie als das zweite Oxyd des Picramyl zu betrachten ist.

Aus dem Benzoëharz erhält man die Benzoësäure durch vorsichtige Sublimation, oder durch Digestion des gepulverten Harzes mit Alkalien und Zersetzung des aufgelösten benzoësauren Salzes. Auf nassem Wege bereitete Benzoësäure ist stets noch etwas gefärbt und muss daher durch Sublimation gereinigt werden.

Die reine Benzoësäure, wie sie durch Sublimation erhalten wird, stellt glänzend weisse, sehr dünne Täfelchen und Schuppen dar. Sie besitzt keinen Geruch, und einen nur schwachsauren, etwas kratzenden Geschmack. Beim Erhitzen (120°) schmilzt sie und sublimirt in weissen Dämpfen, die sehr stark zum Husten reizen. Sie ist schwer im Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich. Auch die benzoësauren Salze sind meist im Wasser schwer löslich, viele sogar fast unlöslich. Man benützt in der Analyse die Benzoësäure zur Trennung des Mangan vom Eisen, indem in einer schwachalkalischen Flüssigkeit, welche Eisenoxyd und Manganoxyd enthält, durch benzoësaures Ammoniak alles Eisenoxyd ausgefällt wird.

Zu bemerken ist noch eine für die Thierchemie sehr wichtige gepaarte Benzoësäure, die Hippursäure, welche eine Verbindung des Glycocoll mit Benzoësäure ist (s. Hippursäure).

Es würde zu weit führen, alle die bekannten ätherischen Oele aufzuführen, denen ein Radikal zu Grunde liegt. Für die Anschauung genügt die Picramylgruppe, und es mag hier nur bemerkt werden, dass das Zimmtöl (Zimmamylreihe) eine ähnliche, mit dem Bittermandelöl correspondirende Reihe bildet. Auch das Kümmel- (Cumarinreihe) und das Spiräaöl (Spiroylreihe) zeigen analoge und selbst verwandte Verhältnisse.

Schwefelhaltige ätherische Oele.

Die hierher gehörenden natürlichen ätherischen Oele sind

sämmtlich aus der Familie der Cruciferen, und es ist gelungen, sie auf ein Radikal zurückzuführen, deren Schwefel- und Cyanverbindungen sie sind. Die beiden Repräsentanten dieser Abtheilung sind die am besten untersuchten Oele des Knoblauch und des Senf. Alle Oele dieser Abtheilung zeichnen sich durch ihren stechenden Geruch, den Thränenreiz und die bedeutenden Haut-*hyprä*mien, welche sie bewirken, besonders aus.

Das gemeinsame Radikal, Allyl, welches man aufgefunden hat, ist ein einfacher Kohlenwasserstoff nach der Formel C^6H^5 . Für sich ist es noch nicht dargestellt worden, doch kennt man sein Oxyd, seine Schwefelverbindung und Schwefeldoppelverbindungen. Wie man die Constitution dieser ätherischen Oele studirt hat, ist an folgenden Verhältnissen des Senföls zu sehen.

Behandelt man Senföls mit Zink und Schwefelsäure, so entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoff. Ebenso zeigt sich der Schwefelgehalt beim Zusammenbringen desselben mit einem Metallsatz, z. B. salpetersaurem Silber, indem sich dabei Schwefelsilber ausscheidet. Erhitzt man Senföls mit einem starken Alkali (Natron-Kalk), so entsteht eine Verbindung des Cyan mit dem Alkalimetall (Cyannatrium), während eine höhere Schwefelungsstufe des Allyl, neben Allyloxyd abdestilliren. Ohne hier weiter auf die Berechnung seiner Formeln einzugehen, werden die gegebenen Andeutungen genügen, die Art der Untersuchungen dieser Oele zu begreifen.

Senföls ist nicht im schwarzen Senf vorgebildet, sondern in demselben existirt nur eine Säure, die Myrrsonsäure, welche durch Einwirkung eines eiweissartigen Körpers, dem Myrrsin, Senföls erzeugt, in Folge einer ähnlichen Gährung, durch welche aus Amygdalin das Bittermandelöl entsteht. Die Myrrsin-säure kann leicht aus dem schwarzen Senf isolirt werden. Man behandelt den seines fetten Oeles durch Auspressen beraubten Senf mit starkem Alkohol, um das Myrrsin (den Gährungserreger) unwirksam zu machen, zieht hierauf mit Wasser aus und dampft die wässrige Lösung ab, wobei myrrsonsaures Kali auskrystallisirt. Aus diesem Salz kann die Säure als eine syrupsartige, nicht flüchtige, im Wasser lösliche, in Aether unlösliche Säure abge-

schieden werden. Lässt man auf die freie Säure Myrrosin einwirken, so entsteht augenblicklich das Senföl.

Man gewinnt das Senföl fabrikmässig durch Destillation des Senfmehls, aus dem man zuvor das fette Oel durch Pressen gewonnen hat. Man betrachtet es als eine Verbindung des Allyl mit Schwefelcyan und hat dafür die Formel $(C^6H^5), CyS^2$ aufgestellt. — Nur der schwarze Senf enthält Myrronsäure, der weisse dagegen nicht, und es kann daher dieser kein Senföl liefern.

Produkte der trockenen Destillation, die sich an die ätherischen Oele anreihen.

Unter der Menge von Produkten, welche die trockene Destillation liefert, befinden sich Stoffe, welche besonders erwähnt werden müssen, während andere, wie das Pikamar, Pitakal, Naphtalin u. s. w. hier nicht berücksichtigt werden können. Die bemerkenswerthesten und bekanntesten der hieher gehörigen Körper sind das Kreosot und Eupion; beide finden sich in bedeutender Menge im Buchentheer und werden aus diesem gewonnen.

Kreosot ($C^{28}H^{16}O^4$). Zu seiner Darstellung destillirt man den Buchentheer so lange, bis etwa die Hälfte übergegangen ist. Das so erhaltene Destillat stellt drei Schichten dar, in der untersten findet sich das Kreosot. Man behandelt die unterste Schichte mit Soda (zur Entfernung von Holzessig u. s. w.), wobei sich ein unreines Kreosot ausscheidet. Dieses wird durch wiederholtes Auflösen in Kali und Uebersättigungen mit Säure, sowie durch mehrmalige Destillation gereinigt.

Das reine Kreosot ist farblos, besitzt den eigenthümlichen Rauchgeruch in sehr hohem Grade neben einem ätzenden, brennenden Geschmack. Es ist schwerer als Wasser, löst sich in Alkohol, Aether, Essigsäure und Oelen sehr leicht, schwer dagegen im Wasser auf. Merkwürdig ist seine Eigenschaft, Fleisch und ähnliche Stoffe vor Fäulniss zu schützen. Man benutzt es daher zur Conservirung des Fleisches, und die Einräucherung desselben beruht auf der Wirkung der Kreosot haltenden Dämpfe.

Seiner antiseptischen Eigenschaft verdankt es seinen Namen ($\kappa\rho\acute{\epsilon}\alpha\varsigma$, Fleisch und $\sigma\acute{\omega}\xi\omega$ erhalten).

Eupion begleitet das Kreosot, und findet sich wie dieses in allen Produkten der trockenen Destillation. Es ist ein einfacher farbloser Kohlenwasserstoff (C^5H^6), von angenehmen Geruch. Es ist im Wasser ganz unlöslich, leicht löslich in Aether.

Harze.

Dieser Gattungsbegriff umfasst eine grosse Reihe von Körper, die nur zum Theil neben einander zu stellen sind. Viele, welche früher hieher gezählt wurden, sind bereits den Alkaloiden, manche den Säuren eingereiht, und die noch übrigen Stoffe dieser Gattung wären auch besser in andere untergebracht.

Unter Harz versteht man gewöhnlich einen ternären, stickstofffreien Körper, der durch Oxydation eines ätherischen Oeles entstanden ist. Die Harze sind sämmtlich fest, schmelzbar, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen leicht löslich. Die meisten sind amorph, geruchlos und ohne Geschmack. Sie sind Nichtleiter der Elektrizität und werden beim Reiben selbst negativ elektrisch.

In der Natur kommen die Harze in mannigfachen Gemischen vor, namentlich mit Pflanzenschleimen, Farbstoffen, ätherischen Oelen. Da sie vielleicht alle den letzteren ihren Ursprung verdanken, so sind sie mit dem Geruch und dem Geschmack des betreffenden ätherischen Oeles ausgestattet. — Die verschiedenen Gemische haben mannigfache Namen bekommen, so werden die Gummi enthaltende Weichharze, Halbharze, die ätherisch öligen Balsame u. s. w. genannt. Durch trockene Destillation werden aus ihnen einige organische Säuren neben brenzlichen Produkten erhalten. Schwefelsäure löst sie auf und Wasser scheidet sie aus der Lösung wieder ab; kochende Schwefelsäure zersetzt sie, wie andere ternäre Stoffe, einige nehmen bei dieser Zersetzung verschiedene Färbungen an.

Man theilt die Harze gewöhnlich in saure und neutrale ein. Säuren sind die, welche eine wirkliche Säure enthalten, wie der Bernstein oder die sich wenigstens in Alkalien lösen. Man nennt die Verbindung der Harze mit Alkalien gewöhnlich Harz-

seifen, — ein Ausdruck, der nicht passend ist, da man unter Seifen fettsaure Alkalien begreift.

Terpentin ist ein balsamartiges Harz, welches noch sehr viel Terpentinöl enthält. In ihm sind mehrere Säuren, Silvin-, Pinin-, Pimarsäure nachgewiesen.

Die *Silvinsäure* ist in Alkohol leicht löslich und scheidet sich beim Abdampfen der Lösung in Krystallblättchen ab, die andern sind amorphe Harzsäuren, welche sich durch Erhitzen in die erste verwandeln lassen.

Aehnliche Harze sind der Copaiverbalsam, der Storax u. a.

Jalappenharz findet sich in den Wurzeln einiger *Mirabilis*- und *Convolvulus*arten. Es zeichnet sich dadurch aus, dass es mit concentrirter Schwefelsäure eine schön rothe Färbung giebt.

Rhabarberharz. Rhabarber enthält mehrere Harze, welche mit Alkalien verschiedene schöne Färbungen erzeugen. Diese Harze sind es, welche den frischen Harn beim Rhabarbargenuss gelb, den faulenden, alkalisch gewordenen, roth färben.

Guajakharz (von *Guajacum officinale*) ist ein braungelbes, hartes Harz, dessen Pulver sich an der Luft rasch grün färbt, in Folge einer Oxydation. Mit mannigfachen Agentien erzeugt es eine schöne blaue Färbung. Es ist das einzige Harz, das sich ein wenig in Wasser, doch leichter noch in Alkohol löst.

Bernstein ist bekanntlich ein fossiles Harz, aus vorweltlichen Pinienwäldern stammend. Man findet es häufig an den Ufern der Ostsee. Es ist bald schwachgelb, bald bräunlich gefärbt. Der Bernstein besteht aus mehreren Harzen und Bernsteinsäure, welche sich durch Alkohol, Aether u. s. w. trennen lassen. Bei der trockenen Destillation liefert er neben Essigsäure und andern flüchtigen Produkten die Bernsteinsäure (s. diese) und es bleibt ein indifferentes Harz (*Colophonium Succini*) zurück. Das letzte löst sich in fetten Oelen, Aether und Alkohol, und seine Lösung giebt einen dauerhaften Firniss. Bei der trockenen Destillation entwickelt sich neben den erwähnten Produkten ein angenehm riechendes Oel, wesshalb man den Bernstein zum Räuchern benutzt.

Copal ist dem vorigen sehr ähnlich, giebt aber beim Erhitzen

eine ganz andere Säure, die Copalsäure. Schon äusserlich unterscheidet es sich vom Bernstein dadurch, dass es beim Reiben auf Wolle matt wird, während der Bernstein glatt und glänzend bleibt. Es dient bekanntlich in grosser Ausdehnung zur Firnissbereitung, sowohl in alkoholischer (löst sich nur in absolutem Alkohol) als in seiner ätherischen öligen (Terpentinöl) Lösung.

Asphalt. Auf dem todten Meer und einem See auf Ceylon trifft man oft grössere Massen reinen Asphalt an, auch findet er sich neben Kohlenlagern. Es scheint, als ob er das dem Steinöl entsprechende, aus diesem entstandene Harz sei. Im Grossen reinigt man den Asphalt durch Schmelzen mit kochendem Wasser, auf dem er ausscheidet. Er bildet spröde, schwarze Massen, die als indifferentes Harz erscheinen. Man benützt ihn im Grossen zum Verpichen von Wasserleitungen, als Strassenpflaster u. s. w.

Kautschuckkörper.

In diese Gruppe gehören drei Stoffe, die sich in ihrem chemischen Verhalten nicht wesentlich unterscheiden, das Kautschuck, die Gutta Percha und das Viscin. Alle drei sind ternär, in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether und namentlich in Schwefelkohlenstoff löslich. Mit Terpentinöl quellen sie stark auf und geben damit eine dickliche Flüssigkeit, in der aber sehr wenig in wahrhafter Lösung sich befindet. Am leichtesten lösen sie sich in den Produkten ihrer trockenen Destillation, ihren Brandölen auf.

Sie kommen hauptsächlich in den Milchsäften der Pflanzen vor und werden durch Eindicken derselben erhalten. Ihren chemischen Verhältnissen nach schliessen sie sich den indifferenten Harzen an.

Kautschuk (Gummi elasticum, resina elastica, Federharz) stammt hauptsächlich von *Siphonia elastica*, einer Fikusart, deren Milchsaft durch Einschnitte gewonnen wird. Zur Gewinnung des Kautschuck wird der Saft mit Wasser geschüttelt, wobei dieses sich als rahmartige Flüssigkeit abscheidet. Diese wird gesammelt, gewaschen und eingedickt. Im frischen Zustande ist das Kautschuck weich und klebrig, wird zuletzt aber fest und elastisch. Gewöhnlich lässt man Rauch darauf einwirken, wodurch

es oberflächlich schwarz gefärbt wird. Beim Erhitzen wird es weich, schmierig und zersetzt sich in höherer Temperatur, wobei ölige Kohlenwasserstoffe, und ein in Krystallen zu erhaltender Körper (Cautschen) neben andern Produkten der trockenen Destillation gewonnen werden.

Gutta Percha ist dem vorigen sehr ähnlich und unterscheidet sich nur dadurch von demselben, dass es bei gewöhnlicher Temperatur hart, in mässiger Wärme elastisch und in höheren Wärme-graden weich und plastisch erscheint. Man benützt diesen Stoff wegen seiner Plasticität in der Wärme zu Geräthschaften, chirurgischen Verbänden u. s. w.

Die *Gutta Percha* stammt von einer *Bassia*-Art aus der Familie der Sapotéen.

Viscin, *Vogelleim* kommt in den Beeren der Eichenmispel (*Viscum album*), in den Pollenkörpern der Asklepiadeen und andern Pflanzen. Man gewinnt ihn durch Auspressen der genannten Eichenmispel als einen fadenziehenden, klebrigen Stoff, der die übrigen Eigenschaften der Kautschuckkörper in Bezug auf Löslichkeitsverhältnisse besitzt.

Fragen über die ätherischen Oele, Harze und Kautschuckkörper.

Wie werden die ätherischen Oele der Pflanzen gewonnen?

Durch Destillation der Pflanzen mit Wasser oder Erhitzen derselben mit fetten Oelen. Aus dem erhaltenen Destillate gewinnt man das ätherische Oel durch mechanische Ausscheidung.

Wie sind die ätherischen Oele zusammengesetzt?

Viele sind einfache Kohlenwasserstoffe, manche sind ternär, sauerstoffhaltig, wenige besitzen noch Schwefel. Einigen scheint ein bestimmtes Radikal zu Grunde zu liegen.

In welcher Beziehung stehen die Harze zu den ätherischen Oelen?

Die Harze sind vielleicht alle Oxydationsprodukte der ätherischen Oele.

Was versteht man unter Stearopten und Eläopten?

Manche ätherische Oele, wie sie aus den Pflanzen gewonnen werden, sind ein Gemisch aus zwei, das eine davon ist sauerstoffhaltig, fest, krystallinisch, während das andere bei gewöhnlicher Temperatur flüssig erscheint. Das erste wird Stearopten, das zweite Eläopten genannt.

Wie trennt man die sauerstoffhaltigen, ätherischen Oele, welche in der Natur mit Kohlenwasserstoffen gemischt sind, von einander?

Beim Destilliren über schmelzendes Kali bleibt das sauerstoffhaltige (als Säure) am Kali gebunden zurück, während der Kohlenwasserstoff sich verflüchtigt.

Welche sind die gewöhnlichsten Verfälschungen der ätherischen Oele?

Alkohol, fette Oele, wohlfeile ätherische Oele.

Wie findet man die Verfälschungen?

Alkohol durch Zusatz von Wasser, wobei das Volum des ätherischen Oeles abnimmt. In einfachen Kohlenwasserstoffen lässt er sich mit Kalium nachweisen.

Fette Oele machen einen dauernden Fettfleck auf dem Papier und bleiben bei der Destillation zurück.

Wohlfeile ätherische Oele, wie Terpentinöl sind nur durch den Geruch zu erkennen.

Was versteht man gewöhnlich unter Kamphor?

Hydrate der einfachen ätherischen Oele.

Was heisst Fermentol?

Ein ternäres, ätherisches Oel, das durch eine Art Gährung bei der Digestion von Pflanzentheilen mit Wasser sich bildet, und durch spätere Destillation erhalten werden kann.

Wie entsteht Bittermandelöl?

Bei der Destillation von Proteinkörpern mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure; bei der Einwirkung des Emulsin auf das Amygdalin.

Wie gewinnt man Bittermandelöl?

Die Kleie der bittern Mandeln wird der Destillation unterworfen und im Destillat das unter Wasser ausgeschiedene Oel gesammelt.

Welche Ansichten hat man über die Constitution des Bittermandelöl?

Einige sehen es als Hydrür eines ternären Radikal Bezoyl, andere als das Oxyd eines binären Radikal Picramyl.

Was spricht besonders für die Annahme eines binären Radikal Picramyl?

Es lässt sich ein krystallinischer Körper darstellen ($C^{14}H^6$), der durch oxidirende Mittel nach Aufnahme von zwei Atom Sauerstoff in Benzoessäure übergeht, und der sich nach Art eines Radikal mit Schwefel, Chlor u. s. w. verbindet.

Was ist Benzoessäure?

Das zweite Oxyd des Radikal Picramyl.

Wie entsteht Benzoessäure?

Durch Oxydation des Bittermandelöl.

Wo kommt Benzoessäure hauptsächlich vor?

Im Benzoëharz und in einigen wohlriechenden Balsamen.

Wie stellt man Benzoessäure dar?

Durch Sublimation aus dem Benzoëharz. Oder man kocht das Benzoëharz mit Kalkmilch, filtrirt die Lösung des benzoesauren Kalk und fällt durch Salzsäure die Benzoessäure aus.

Wie sind die schwefelhaltigen ätherischen Oele zusammengesetzt?

Sie sind Schwefel- oder Schwefelcyanverbindungen eines binären Radikal, Allyl genannt.

Wie kann man in ihnen den Schwefel leicht nachweisen?

Metallsalze werden durch diese Oele in Schwefelmetalle verwandelt.

Wie findet man das Cyan in solchen ätherischen Oelen?

Durch Erhitzen mit Alkalien bildet sich Cyanalkalimetall (erkennbar an der Blausäureentwicklung beim Behandeln mit Säuren).

Durch welche Wirkungen auf den Organismus zeichnen sich die schwefelhaltigen, ätherischen Oele aus?

Sie reizen die Augen zu Thränen, erregen Niessen und bringen auf der Haut unter heftigem Brennen und Beissen starke Röthe, selbst Blasen hervor.

Wie sind die Harze zusammengesetzt?

Alle sind ternär.

Wie entstehen die Harze?

Durch Oxydation aus den ätherischen Oelen.

Welche Löslichkeitsverhältnisse zeigen die Harze?

Sie sind unlöslich im Wasser, löslich in Aether, Alkokol und ätherischen Oelen.

Welchen chemischen Charakter besitzen die Harze?

Sie sind zum grössten Theil Säuren, einige indifferent, sehr selten (vielleicht keine) alkalisch.

Wie stellt man die Harzsäuren dar?

Durch trockene Destillation werden viele neben etwas brenzlichen Produkten erhalten; andere dagegen gewinnt man durch Zersetzung der harzsauren Alkalien mit einer Säure.

Was versteht man unter Kautschuckkörper?

Ternäre, im Wasser und Alkohol unlösliche, in Aether lösliche, natürlich vorkommende Körper.

Wo finden sich Kautschuckkörper?

In den Milchsäften der Pflanzen sind sie in feinen Kügelchen suspendirt. Man gewinnt sie durch Eindicken des Pflanzenmilchsafte.

Welche sind die gewöhnlichsten Lösungsmittel dieser Stoffe?

Aether, Schwefelkohlenstoff, durch trockene Destillation ge-

wonnene Oele, so wie namentlich das aus ihnen selbst auf diesem Wege erhaltene.

Wie unterscheiden sich das Kautschuck, Gutta Percha und Viscin von einander?

Kautschuck ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und sehr elastisch, Gutta Percha besitzt nur in der Wärme bemerkenswerthe Elasticität, Viscin ist dickflüssig, klebrig.

Organische Säuren.

Keine der bisher zusammengestellten Gruppen ist so gross, als die der Säuren, deren Zahl fast die Hälfte der organischen Körper betragen mag, wenn man hierher alle die Stoffe rechnet, welche sich mit Basen zu salzartigen Verbindungen vereinigen. Allein nicht alle Säuren, selbst nicht einmal alle bemerkenswertheren lassen sich in einer Gruppe abhandeln, weil ihre Beziehungen zu anderen Körpern ihre Erwähnung an andern Orten erheischen. So wäre gewiss Nichts für eine, den Ueberblick erleichternde Eintheilung gewonnen, wenn man die Essigsäure, deren Entstehung unzertrennlich von der Geschichte des Alkohol ist, abgerissen beschreiben wollte. Anderseits giebt es wieder eine Menge von Körpern, welche zwar eine schwachsaure oder nicht deutlich ausgesprochene saure Eigenschaften besitzen, wie die Gerbsäuren, einige Humuskörper u. s. w., die des Verständnisses halber für sich zu betrachten sind. Diese Verhältnisse, und der Zweck dieses Buches, nur die praktisch wichtigsten organischen Körper abzuhandeln, sind der Grund, dass hier nur wenige Säuren aufgeführt sind.

Die meisten organischen Säuren sind ternär, wenige quaternär, zu den letzten gehören vornehmlich die Amidsäuren und Nitroverbindungen, deren schon früher Erwähnung geschah. Jede freie organische Säure bedarf zu ihrer Constitution mindestens 1 At. Wasser. Dieses Wasser kann durch Basis in den Salzen ersetzt werden. Je nachdem eine Säure ein, zwei, drei oder mehrere Atome Wasser enthält, wird sie nach den Grundsätzen der Substitution eine gleiche Anzahl von Atomen Basis aufnehmen, und

man unterscheidet daher ein-, zwei-, drei und mehrbasische Säuren.

Unter den organischen Säuren giebt es, wie unter den anorganischen auch Wasserstoffsäuren, deren Zahl jedoch beschränkt ist. Man hat, wie in der anorganischen Chemie, es versucht, alle Säuren als Wasserstoffsäuren zu betrachten, indem man das Hydratwasser der Sauerstoffsäuren so vertheilte, dass der Sauerstoff in die eigentliche Verbindung gesetzt wurde, während man den Wasserstoff als bewegliches Element ansah, welches durch Metall zu ersetzen ist. Wie man z. B. Schwefelsäurehydrat SO^4, H bezeichnet, so ist nach derselben Theorie Oxalsäurehydrat $\text{C}^2 \text{O}^4, \text{H}$. Allein diese Ansicht scheint sich nicht durchführen zu lassen, um so weniger, als anorganische Säuren ohne Hydratwasser mit bestimmt sauren Eigenschaften bereits bekannt sind.

Entzieht man einigen organischen Säuren ihre Hydratwasser, so verwandeln sie sich in sogenannte Anhydride (aus α privativum und $\nu\delta\omega\sigma$, das Wasser, wasserfrei), welche durchaus keinen sauren Charakter besitzen, sondern ganz indifferente Körper sind. Solche Anhydride kennt man von der Weinsteinsäure, Milchsäure u. s. w. Die Anhydride nehmen bei längerer Berührung mit Wasser von diesem wiederum auf und erhalten dadurch unverändert ihre früheren sauren Eigenschaften zurück.

Das Verhalten der organischen Säuren in der Hitze ist sehr verschieden. Die flüchtigen destilliren in Dampfform ab, die festen dagegen erleiden meistens eine eigenthümliche Veränderung durch den Austritt von Kohlensäure. Der neu entstandene Körper besitzt wiederum saure Eigenschaften und wird in Rücksicht auf seine Entstehung Brenzsäure genannt. Hierbei ist sehr auffallend, dass die Säure für jedes Atom der ausgetretenen Kohlensäure ein Atom Basis weniger, als die ursprüngliche Säure, aufzunehmen vermag, so dass zweibasische in einbasische, dreibasische in zweibasische Säuren u. s. f. übergehen.

In sehr hohen Temperaturgraden für sich, oder an eine Basis gebunden, zersetzen sich alle organischen Säuren vollständig nach den für die organischen Körper überhaupt gültigen Gesetzen, unter Abscheidung von Kohle. Da hierbei die organisch

sauren Salze sich schwärzen, so hat man durch das Erhitzen ein leichtes Mittel, sie von den anorganischen zu unterscheiden.

Ueber die Gewinnung der organischen Säuren lässt sich wenig Allgemeines sagen. Abgesehen von den künstlich, als Edukte und Produkte erhaltenen Säuren, muss man zuerst ein reines Salz darzustellen suchen und dieses durch eine stärkere Säure zersetzen. So gewinnt man Citronsäure aus Pflanzensäften, indem man zuerst durch Zusatz von Kalkhydrat citrionsauren Kalk bereitet und dieses durch Schwefelsäure zersetzt.

1) Ternäre, stichstofffreie Säuren.

Kleesäure, Oxalsäure ($C^2O^3 + HO$). Sie kommt in fast allen Pflanzen fertig gebildet vor, namentlich im Sauerklee (*Oxalis acetosella*), welcher ihr den Namen gegeben hat, im Sauerampfer, der Rhabarber; ferner im Thierkörper, vorzugsweise in Concrementen (Harnsteine), so wie als Nebenprodukt bei manchen Oxydationen.

Man stellt die Kleesäure dar, indem man Kohlenhydrate mit Salpetersäure so lange kocht, als noch rothe Dämpfe entweichen, und alsdann die Flüssigkeit der Krystallisation überlässt. Aus der concentrirten Lösung schießt die Säure in langen, weissen Säulen als Hydrat an.

Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, dagegen leicht in heissem, so wie in Alkohol. Beim Erhitzen über 150^0 verflüchtigt sie sich zum Theil als Anhydrit, in höherer Temperatur zerfällt sie in Kohlensäure und Kohlenoxydgas. Concentrirte Schwefelsäure veranlasst dieselbe Zersetzung, und man kann daher die Oxalsäure als kohlensaures Kohlenoxyd betrachten ($C^2O^3 = O^2 + CO$). Sie ist eine sehr starke Säure, die stärkste aller organischen, was sehr auffallen muss, da sie weniger Sauerstoff wie die schwache Kohlensäure enthält, und doch im Allgemeinen die höheren Oxydationsstufen stärkere Säuren als niedere sind. Dieses Verhältniss hat zur Annahme eines Radikal *Oxatyl* (C^2O^2) Anlass gegeben, dessen Oxyd die wasserfreie Oxalsäure sein soll. Allein diese Annahme ist durch Nichts gerechtfertigt und wir thun wohl, die unnöthige Aufstellung von

Radikalen zu vermeiden, wenn dadurch ohnedies keine Erklärung zu Stande kommt.

Die Oxalsäure bildet mit Alkalien lösliche, mit alkalischen Erden und Schwefelmetallen unlösliche oder schwerlösliche Salze. Sie wird daher durch Kalksalze gefällt, und der entstandene weisse Niederschlag unterscheidet sich von anderen ähnlicher dadurch, dass er in Essigsäure unlöslich ist. Stärkere Mineralsäuren lösen die unlöslichen oxalsäuren Salze auf, concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxydgas. Beim Glühen der Alkalisalze hinterlassen sie kohlen saure Salze, bei den Salzen der übrigen Metalle, in Folge der geringen Verwandtschaft zur Kohlensäure, Oxyde.

Weitere Oxydationsstufen des Kohlenstoffs, mit geringerem Gehalt an Sauerstoff, wie die Kohlensäure, sind die K r o k o n -, Rhodizonsäure, welche bei der Bereitung des Kalium sich bilden, daher eigentlich der anorganischen Chemie angehören, sowie die Honigsteinsäure, welche im Honigstein (in Braunkohlenlagern) sich findet. Alle drei sind von keinem praktischen Interesse.

Bernsteinsäure ($C^4H^2O^3 + HO$). Sie kommt gebildet im Bernstein vor, und entsteht bei mehreren chemischen Processen, so bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Fette in der Siedehitze, und bei der Gährung des äpfelsauren Kalks durch faulendes Casein. Die letzte Bildungsweise wird zur Bereitung der Bernsteinsäure wegen der Leichtigkeit und Wohlfeilheit gewählt.

Die reine Bernsteinsäure stellt farblose, geruch- und geschmacklose Krystalle dar, die sich im Wasser, Alkohol, schwer in Aether lösen. Sie fällt Eisenoxydsalze gelbroth und dient desshalb zur Trennung des Eisens vom Mangan. Sie ist die beständigste organische Säure, da sie sich unzersetzt sublimiren lässt und weder durch Salpetersäure noch durch Chlor verändert wird.

Zuckersäure ($C^6H^4O^7 + HO$) bildet sich neben Oxalsäure bei Einwirkung der Salpetersäure auf Kohlenhydrate und stellt eine amorphe Masse dar.

Schleimsäure entsteht bei der Behandlung der Pflanzen-

schleime und des Milchzuckers mit kochender Salpetersäure. Weisses, fein krystallisirtes, im Wasser und Alkohol lösliches Pulver.

Milchsäure ($C^6H^5O^5 + HO$) bildet sich als Gährungsprodukt einiger Kohlenhydrate, namentlich aber des Milchzuckers bei Einwirkung von Casein, und kommt in Pflanzen, im Sauerkraut, im Organismus vor.

Man stellt die Milchsäure dar, indem man Milchzucker oder Rohrzucker durch Casein in dieselbe überführt, die unreine Säure an Kalk bindet und aus diesem durch Schwefelsäure die Milchsäure rein abscheidet.

Im concentrirten Zustande ist die Milchsäure ein farbloser, scharf sauer, nicht riechender Syrup, der sich mit Wasser und Alkohol mischt. Beim Erhitzen auf 100^0 geht sie in ein Anhydrit über. Ihr Auftreten in der Milch durch Einwirkung des Caseins auf den Milchzucker in der Wärme veranlasst die Gerinnung des Caseins, wodurch die Milch dick wird (sogen. dicke oder gestandene Milch).

Von der Milchsäure wird das Eisenoxydul- und Zinkoxydsalz zuweilen in der Medicin angewendet.

Apfelsäure ($C^4H^2H^9 + HO$) ist eine dickflüssige, bei starker Abkühlung krystallinische Säure, die in sehr vielen sauren Pflanzensäften, namentlich in den Vogelbeeren vorkommt. Aus diesen stellt man sie dar, indem man den Saft derselben mit Kalk sättigt, das sich in Siedehitze absetzende Kalksalz sammelt und daraus die Säure abscheidet. Die Säure ist bemerkenswerth, da ihr Ammoniaksalz durch Erhitzen in ein eigenthümliches Amid, *Asparagin*, übergeführt wird.

Von der Aepfelsäure ist das Eisenoxydulsalz in einem rohen Präparate, dem *Extract. ferri pomati* officinell.

Weinsteinsäure. Weinsäure ($C^8H^4O^{10} + 2HO$). Kommt in sehr vielen Pflanzensäften, vorzugsweise im Traubensaft, an Kali gebunden. Bei der Gährung des Traubensaftes setzt sich das Kalisalz, Weinstein genannt, in der Masse ab, als sich Alkohol bildet, und dieser Weinstein liefert das Hauptmaterial zur Gewinnung der Weinsteinsäure.

Zur Darstellung der Weinsteinsäure kocht man den Weinstein mit Kalk, sammelt den gebildeten, schwerlöslichen weinsteinsäuren Kalk und zersetzt ihn mit Schwefelsäure. Aus der so erhaltenen Lösung krystallisirt die freie Säure in farblosen, grossen, vierseitigen Säulen. Die Krystalle sind farb- und geruchlos, besitzen aber einen sehr sauren Geschmack. Die Weinsteinsäure ist eine sehr starke organische Säure, welche sich durch die Bildung von sauren Salzen und Doppelsalzen auszeichnet, und daher als zweibasische Säure zu betrachten ist. Beim Erhitzen geht sie in ein Anhydrit, später in eine Benzoësäure über.

Weinsteinsaure Salze. Die Weinsäure ist nach der neueren Ansicht eine zweibasische Säure, ihre Neutralsalze der Alkalien sind im Wasser löslich, das Kalisalz schwer; die Salze der alkalischen Erden dagegen, sowie die der meisten Schwermetalle sind fast unlöslich im Wasser, aber löslich in Mineralsäuren.

Weinsteinsaures Kali. Betrachtet man die Weinsäure als zweibasische Säure, so ist der in der Natur vorkommende Weinstein als das neutrale Kalisalz derselben anzusehen, will man sie jedoch nach der alten Theorie als einbasische Säure gelten lassen, so ist dieser Name begreiflich auf das folgende Präparat zu übertragen.

Der *Weinstein* ($\bar{T}, 2 KO$) krystallisirt in weissen, rhombischen Krystallen, die sich in 200 Theilen Wasser lösen. Man stellt ihn aus dem rohen Weinstein, der sich in den Weinfässern absetzt, durch Umkrystallisiren dar. Durch Glühen desselben und Ausziehen des Rückstandes (schwarzer Fluss) mit Wasser erhält man ein fast reines kohlensaures Kali, welches von dem Weinstein den Namen Sal tartari erhalten hat.

Basisch weinsteinsaures Kali (Früher neutrales genannt. KOT). Wird durch Sättigen des Weinstein mit kohlensaurem Kali erhalten, und schiesst aus der Lösung in farblosen Krystallen an. Es löst sich sehr leicht im Wasser, schwerer in Alkohol, und ist unter dem Namen Kali tartaricum oder tartarus tartarissatus officinell.

Boraxweinstein und ähnliche Präparate sind wahrscheinlich

theils Gemische, theils noch unbekannte Verbindungen der Weinsteinsäure mit dem Borax.

Weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali. Dieses Doppelsalz ist als eine basische Verbindung zu betrachten, da auf 3 Atom der zweibasischen Säure 2 Atom Kali und 2 At. Antimonoxyd kommen, während nach dem allgemeinen Gesetze: „in Neutralsalzen sind so viele Atome Säure als Sauerstoffatome in der Basis enthalten,“ 4 At. Säure vorhanden sein sollten.

Die Formel des Brechweinstein ist $(2 \text{ KO} + 2 \text{ Sb}^2 \text{ O}^3) \bar{\text{T}}^3$, sollte aber für das Neutralsalz $(2 \text{ KO} + 2 \text{ Lb O}^3) \bar{\text{T}}^4$ sein, weil die 8 At. O in den Basen 4 At. der zweibasischen Säuren verlangen.

Man stellt den Brechweinstein dar, indem man Weinstein mit Antimonoxyd in der Wärme digerirt, die Masse mit Wasser auskocht, filtrirt und die Lösung zur Krystallisation eindampft. Das Doppelsalz schiesst in weissen regulären Octaedern mit Krystallwasser an, die sich in 16 Th. Wasser lösen, in Alkohol aber unlöslich sind.

In der Mutterlauge bleibt neutraler Brechweinstein, als eine syrupsartige Masse zurück, der durch Digestion mit Antimonoxyd in den basischen übergeführt werden kann.

Häufig ist der Brechweinstein mit Arsen verunreinigt, dessen Auffindung bei Gegenwart von Antimon im ersten Bande zu ersehen ist.

Traubensäure ist der vorigen isomer, enthält aber ein Atom Wasser mehr. Sie ist der Weinsteinsäure sehr ähnlich und unterscheidet sich nur von ihr durch den grösseren Wassergehalt, so wie dadurch, dass ihr Kalksalz in Salmiak unlöslich ist.

Citronensäure kommt in vielen Pflanzensäften, hauptsächlich in dem Saft der Citronen vor. Aus diesen gewinnt man sie, indem man ihn mit Kalkhydrat kocht und den erhaltenen citronsauren Kalk mit Schwefelsäure zersetzt. Sie ist der Weinsteinsäure sehr ähnlich, ist aber eine dreibasische Säure.

Mekonsäure ($\text{C}^{14} \text{H}^2 \text{O}^{12} + 2 \text{ HO}$). Man erhält die Säure aus dem mekonsauren Kalk, einem Nebenprodukt bei der Darstellung der Opiumalkaloide, durch Zersetzung mit Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung. Sie krystallisirt in farblosen Na-

deln, die sich im Wasser lösen und durch Eisenoxydsalze schön blutroth gefärbt werden. Diese Reaktion ist so empfindlich, dass man sie zur Entdeckung von Opiumspuren, z. B. bei gerichtlichen Untersuchungen zur Ausmittlung einer Vergiftung benutzt.

Chinasäure ($C^{14}H^{10}O^{10} + 2HO$). Beim Abdampfen der Mutterlauge, welche bei der Bereitung der Chinaalkaloide zurückbleibt, krystallisirt diese Säure an Kalk gebunden, und man erhält sie aus dieser Verbindung durch Abscheiden mit Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung. Sie bildet farblose Säulen, die sich im Wasser lösen und stark sauer schmecken.

Eigenthümlich ist ein Zersetzungsprodukt dieser Säure, das *Chinon*, welches man bei Destillation derselben mit Braunstein und Schwefelsäure erhält. Es bildet gelbe Krystalle, die einen täuschenden Jodgeruch besitzen.

2) *Quaternäre, stickstoffhaltige Säuren.*

Von den Nitro- und Amidsäuren, so wie von den Säuren des Cyan, ist an den betreffenden Orten die Rede gewesen, hier sind nur noch natürliche Verbindungen aufzuführen.

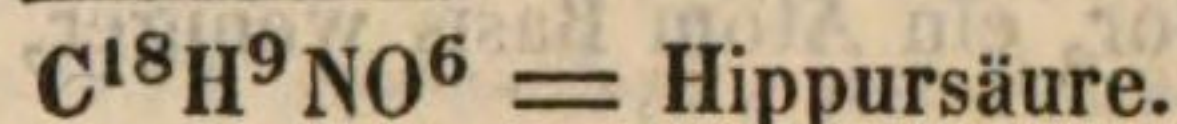
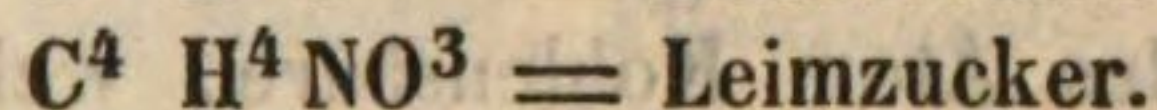
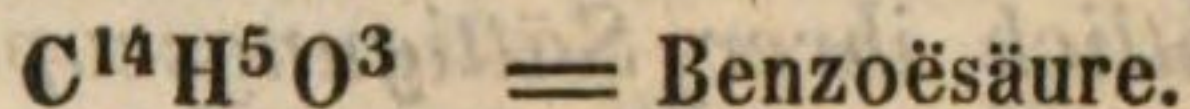
Harnsäure, $\bar{U}r.$ ($C^5HN^2O^2 + HO$). Sie findet sich in dem Excrete der Nieren aller Thierklassen, welche ein solches Organ besitzen. Zuweilen findet sie sich in pathologischen Produkten, z. B. den Gichtknoten.

Am reinsten erhält man die Säure aus Schlangen- und Vogel-excrementen (Guano). Man behandelt diese mit Alkalien, bringt so ein harnsaures Salz in Lösung und fällt aus dieser die Harnsäure durch eine Mineralsäure aus. Auch aus dem menschlichen Harn kann man sie durch Zusatz von Mineralsäuren ausfällen, doch gewinnt man sie auf diese Weise stets mit Farbstoff verunreinigt.

Die Harnsäure ist eine weisse, geruch- und geschmacklose, feinkrystallinische Säure, die sich sehr schwer im Wasser (14,000 Th. kalten, 1800 heissen), gar nicht in Alkohol löst. Dagegen löst sie sich in Alkalien unter Bildung von harnsauren Salzen. Man kann die geringsten Spuren dieser Säure durch Erwärmen mit Salpetersäure und Verdunsten der Lösung ent-

decken. Es entsteht dadurch eine schöne morgenrothe Färbung, die durch Ammoniak in eine fast noch schönere violette übergeht. Diese Farbenveränderungen rühren davon her, dass sich bei Einwirkung der Salpetersäure zuerst das farblose Alloxan bildet, welches man in Krystallen beim Abdampfen erhalten kann. Beim weiteren Erhitzen erzeugt sich das morgenrothe Murrexan (früher purpursaures Ammoniak genannt).

Hippursäure (Harnbenzoësäure. $C^{18}H^9NO^6$) findet sich im Harn vieler Thiere, namentlich der Pferde, und krystallisirt beim Abdampfen mit Farbstoff verunreinigt aus dem Pferdeharn. Durch Umkrystallisiren kann sie gereinigt werden und stellt nach dem Reinigen farblose, viergliedrige, leicht im Wasser lösliche Säulen dar. Merkwürdig ist ihr Verhalten beim Kochen mit starken Mineralsäuren, wodurch sie in Leimzucker (Glycocoll) und Benzoësäure zerfällt.



Ausserordentlich grosse Mengen dieser Säure finden sich im Harn nach dem Genuss von Benzoësäure.

Fragen über die organischen Säuren.

Wie sind die organischen Säuren zusammengesetzt?

Die meisten sind ternär, einige quaternär. Alle sind sauerstoffreich und enthalten ein Atom Wasser im freien Zustande.

Ist das Hydratwasser zum Bestehen der organischen Säuren nothwendig?

Nur durch dasselbe besitzen sie den sauren Charakter. Entzieht man ihnen das Hydratwasser, so zerfallen einige, während andere in Hydrite übergehen.

Was versteht man unter Anhydrit?

Es sind indifferente Körper, die aus organischen Säuren entstehen, wenn diese ihr Hydratwasser verlieren. Durch längere Berührung mit Wasser gehen sie wieder in Säuren über.

Was versteht man unter dem Ausdruck „mehrbasische Säuren?“

Solche Säuren, welche mehrere Atome einer Basis sättigen, die ein Atom Sauerstoff enthält.

Woran erkennt man hauptsächlich eine mehrbasische Säure?

An der Neigung, saure Salze und Doppelsalze zu bilden.

Welche Veränderungen erleiden die Säuren in höherer Temperatur?

Zuerst verlieren sie ihr Wasser und werden Anhydrite, später treten ein oder mehrere Atome Kohlensäure aus, und es erzeugen sich neue Säuren, Benz sä u r e n.

Wie unterscheiden sich Brenzsäuren von den ursprünglichen, hinsichtlich ihrer Sättigungscapacität?

Sie sättigen für jedes Atom Kohlensäure, welches die ursprüngliche Säure verlor, ein Atom Basis weniger, als diese.

Wie entsteht Oxalsäure?

Durch Einwirkung der Salpetersäure auf Kohlenhydrate in der Siedehize.

Wodurch unterscheidet sich die Oxalsäure von andern organischen Säuren?

Sie zerfällt beim Erhitzen, oder durch Behandlung mit Vitriolöl in Kohlensäure und Kohlenoxydgas, und ihre Salze gehen ohne Kohlenbildung (Schwärzung) beim Erhitzen in kohlen-saure Salze über.

Wie wird Bernsteinsäure bereitet?

Durch Sublimation aus dem Bernstein, durch Kochen der Fette mit Salpetersäure, durch Gährung aus dem äpfelsauren Kalk unter Einwirkung des faulenden Casein.

Wie entsteht Schleimsäure?

Durch Behandlung der Pflanzenschleime und des Milchzuckers mit kochender Salpetersäure.

Wie macht man Milchsäure?

Man unterwirft Zucker der Milchsäuregährung unter Einwirkung von Casein, sättigt die entstandene Säure mit Alkali, zersetzt das milchsaure Salz mit einer Säure, dampft ab und zieht die freie Milchsäure mit Alkohol aus.

Welche Umwandlung erleidet die Milchsäure durch faulendes Casein?

Sie geht in Buttersäure über.

Wo findet sich hauptsächlich die Weinsteinsäure?

Im Weinstein, dem weinsteinsauren Kali, welches sich bei der Gährung des Traubensafts absetzt.

Welche Methode befolgt man bei der Darstellung der Weinsteinsäure, Citronsäure und ähnliche?

Man kocht das Material, Pflanzensäfte u. s. w. mit Kalk, wodurch pflanzensaures, im Wasser schwer lösliches Kalksalz entsteht. Dieses wird gewaschen, mit Schwefelsäure zersetzt, die freie Säure zur Krystallisation abgedampft und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Was ist der Brechweinstein?

Basisch weinsteinsaures Antimonoxyd.

Wie wird Brechweinstein dargestellt?

Durch Digestion von Antimonoxyd mit reinem Weinstein, Ausziehen der Masse mit heissem Wasser und Abdampfen der erhaltenen Lösung.

Welche Unterscheidungsmerkmale zeigen die ähnlichen Säuren, wie Weinstein-, Trauben-, Citronsäure u. s. w.?

Ihre Kalksalze zeigen verschiedene Löslichkeit im Wasser, Salmiak und Kali. So löst sich der Niederschlag, den Kalkwasser in Weinsteinsäure hervorbringt, in Salmiak, die Traubensäure nicht. Weinsaurer Kalk löst sich in Kali, citrionsaurer nicht. Solche Verhältnisse lassen die Trennung dieser ähnlichen Säuren zu.

Wie stellt man Harnsäure dar?

Man fällt sie aus dem Harn oder aus harnsaurem Kali (welches man zuvor aus Schlangenexcrementen oder Guano gemacht hat) durch stärkere Säuren.

Wie erkennt man Harnsäure?

Sie wird beim Erwärmen und Abdampfen mit Salpetersäure morgenroth unter Bildung von Murrexan, welches durch Zusatz von Ammoniak sich schön violett färbt.

Wo kommt Hippursäure vor?

Im Menschenharn in geringer, im Pferdeharn in grosser Menge. Sie krystallisirt beim Abdampfen des Harns aus.

Wie ist die Hippursäure zusammengesetzt?

Sie besteht aus Benzoësäure und Leimzucker. Kocht man sie mit Salzsäure, so scheidet sich die Benzoësäure aus, während der Leimzucker in Lösung bleibt.

A n h a n g.**Das Blut.**

Betrachten wir das Blut innerhalb seiner Bahn im lebenden Körper unter dem Mikroskop (z. B. in den Lungen, dem Mesenterium, den Schwimmhäuten der Frösche), so finden wir, dass die scheinbar homogene Flüssigkeit aus zwei verschiedenen Theilen bestehen, aus einer klaren, durchsichtigen, fast ungefärbten Flüssigkeit und einer unzählbaren Menge kleiner scheibenartiger Körper, den Blutscheiben. Diese kleinen Körperchen erscheinen unter starker Vergrösserung gelb, aber schon bei schwächerer roth und ertheilen dem Blut seine Purpurfarbe. Ueberlässt man frisch aus der Vene gelassenes Blut sich selbst, so scheidet es sich nach und nach in zwei getrennte Massen, in

einen festen gallertartigen Kuchen, und einer klaren, schwachgelblichen Flüssigkeit, das Plasma oder Serum.

Der Kuchen enthält alle Blutkörperchen und ausserdem einen Theil der Blutflüssigkeit, welcher mit ihnen als Gerinsel sich ausscheidet, sobald das Blut dem vitalen Processe entzogen wird, — das Fibrin.

Die übrige Blutflüssigkeit besteht aus einer wässrigen Lösung des Eiweiss, unorganischer Salze, namentlich Chlornatrium und Phosphaten, sodann aus sogenannten Extraktivstoffen, die zwar noch nicht genau ermittelt sind, welche jedoch in Rücksicht auf die bekannten Extraktivstoffe des Harns Nichts weiter als Creatin, Creatinin, Milchsäure u. s. w. sein werden.

Um kurz nochmals die einzelnen Theile, welche die Analyse uns vorlegt, zusammenzufassen, haben wir demnach im Blut vorzugsweise:

Blutkörper	}	Blutkuchen.
Fibrin		
Eiweiss	}	Serum.
Salze		
Extraktivstoffe		
Wasser im Serum und Kuchen.		

So leicht nun auch die Trennung der einzelnen Bestandtheile im Groben auszuführen sein mag, so schwierig ist eine genaue Analyse, und wir werden Nichts übertreiben, wenn wir behaupten, dass diese mit den heutigen Hülfsmitteln unmöglich erzielt werden kann. Alle Blutanalysen, welche zur Beförderung der Physiologie und Pathologie gemacht worden sind, haben nur einen relativen Werth und auch dieser wäre vielleicht noch sehr in Frage zu ziehen. Ich habe eine grosse Anzahl von Blutanalysen zu machen Gelegenheit gehabt und mich daher viel damit beschäftigt, bin aber zu dem Resultat gelangt, dass nur die Bestimmungen des festen Rückstandes und des Fibrin auf Genauigkeit Anspruch machen dürfen.

Die beste der gebräuchlichen Methoden zur Untersuchung des Blutes ist folgende:

Man fängt in drei Portionen von dem frisch aus der Ader springenden Blut etwa $1\frac{1}{2}$ Unze auf.

Zur Bestimmung des festen Rückstandes 1. Portion, betrage etwa 3 Gramm.

Zur Bestimmung des Fibrin 2. " " " 20 "

" " der Blut-

körperchen, des Eiweiss,

Salze und Extraktivstoffe 3. " " " 16 "

Die erste Portion lässt man in einem gewogenen Platintiegel anfangs im Wasserbad, später bei 120° im Oelbad trocknen, doch so, dass man zu der Zeit, wo die Masse eine mässige Consistenz erlangt hat, diese in sehr feine Scheibchen schneidet, damit das Trocknen vollständig und leichter vor sich geht. Hat man sich durch mehrfache Wägungen überzeugt, dass das Gewicht nicht mehr abnimmt, so zieht man die Tara des Tiegels ab und berechnet aus dem Rückstand das Wasser durch einfache Subtraktion. Haben z. B. die 3 Gramme 1 Gr. festen Rückstand geliefert, so ist 2 Gr. Wasser vorhanden. Man berechnet alsdann die Resultate nach einfacher Regel de tri auf 1000 Theile.

Die zweite Portion wird sogleich nach dem Auffangen mit einem Glasstabe nach einer Richtung hin gepeitscht. Nach und nach legt sich das gerinnende Fibrin als ein festes Coagulum in einzelnen Fäden um den Glasstab und nach etwa 5 — 10 Minuten ist alles Fibrin am Stabe. Man wägt nun die Menge des Blutes mit dem Fibrin im Glase, zieht das Glas ab und bemerkt sich, wie viel Blut zur Fibrinbestimmung genommen wurde. Alsdann nimmt man das Fibrin, legt es in destillirtes Wasser, welches man einige Male erneuert, und trocknet es, sobald es weiss geworden ist (etwa nach 24 Stunden) sorgfältig aus. Die Menge wird wiederum auf 1000 Th. Blut reducirt.

Die 3. Portion lässt man 24 — 48 Stunden an einem kühlen Orte stehen, damit sich der Blutkuchen vollständig vom Serum scheide. Alsdann wägt man die Menge des Blutes und giesst nun die Flüssigkeit sorgfältig vom Kuchen ab; die letzten Spuren derselben entfernt man mit der Pipette. Jetzt bestimmt man durch Wägung das Gewicht des Kuchens und zieht diesen von der Menge des angewandten Blutes ab, wodurch man natürlich die des Serum ermittelt. Der Kuchen wird alsbald auf dieselbe Weise getrocknet, wie die 1. Portion zur Rückstandsbestimmung. Das

Resultat ist das Gewicht der Blutkörper und des Fibrin zusammen-
genommen. Da man nun die Menge des Fibrin im Blut durch die
2. Portion erfahren hat, so lässt sich einfach aus dem Bekannten
durch Subtraktion das Gewicht der Blutkörper berechnen.

Das von dem Blutkuchen abgegossene Serum wird in zwei
Theile getheilt. Beide werden gewogen. Der grössere wird in
kockendes Wasser, dem eine Spur Essigsäure hinzugefügt ist,
getropft, wodurch das Eiweiss gerinnt. Man sammelt dieses auf
ein gewogenes Filtrum und berechnet nach dem Trocknen und
Wägen die Menge des Eiweiss zuerst auf die ganze Menge
des Serum der 3. Portion (von dem die zur Eiweissbe-
stimmung verwendete nur 1 Theil ist). Dadurch erfährt man
das Gewicht des Eiweiss in einer bestimmten Blutportion und
reducirt dieses wie früher bei den andern Bestandtheilen auf
1000 Theile.

Der jetzt noch rückständige, kleinere Antheil Serum wird ein-
gedampft, getrocknet und gewogen. Der Rückstand ist Extraktiv-
stoff und Salze. Sodann wird er im Platintiegel unter Zusatz von
einigen Tropfen Salpetersäure vorsichtig geglüht, wobei die Salze
zurückbleiben und so für sich bestimmt werden können. Auch
hier sind die Zahlen zuerst auf die Menge des ganzen Serum
der 3. Portion Blut, sodann auf 1000 Theile Blut zu ver-
rechnen.

Jetzt sind also alle verlangten Theile bestimmt. Will man die
Aschenmenge der Blutkörperchen erfahren, so kann man den
Kuchen einäschern, will man die Gesamtmasse der Salze des
Blutes direkt berechnen, so verfährt man mit dem Rückstande der
ersten Blutportion ebenso.

Noch könnte es von Interesse sein, die Menge des Blutfarbstoff
zu erfahren. Hiezu nimmt man einen gewogenen Theil des de-
fibrinirten Blutes, nachdem man die Blutkörper durch Umrühren
aufgeschwemmt hat, und giesst sie zu einer starken Salzlösung
(NaO , SO^3). Dadurch werden die Häute der Blutkörper abge-
schieden (können als reines Globulin auf dem Filter gesammelt
und bestimmt werden), und der anfangs gelöste Farbstoff wird
abfiltrirt. Aus dem Filtrat setzt sich der Farbstoff nach und nach

als schweres Pulver ab, welches durch Filtriren jetzt zu trennen und zu wägen ist.

Der Hauptfehler dieser Untersuchungen liegt in der Bestimmung der Blutkörper und des Eiweiss, da der Kuchen stets noch Serum eingeschlossen enthält, dessen fester Rückstand beim Trocknen als Blutkörper in Rechnung kommen. Dadurch muss natürlich die Berechnung des Serum, also auch die des Eiweiss falsch ausfallen. Doch ist diese Fehlerquelle nicht so gross, als die anderer bekannten Blutanalysen und daher die beschriebene bis jetzt als die beste zu betrachten.

Untersuchung des Harns.

Sieht man von der näheren Bestimmung der Extraktivstoffe ab, zu deren Ermittlung enorm grosse Quantitäten abgedampft werden müssen, so hat man im Harn folgende Bestandtheile zu erforschen:

Wasser,
Harnstoff,
Harnsäure,
Salze,
Extraktivstoffe.

Hiezu gebraucht man gewöhnlich 3 Portionen, welche man der Gesamtmenge des Harns in 24 Stunden entnimmt, damit die ungleiche Concentration desselben zu verschiedenen Tageszeiten ausgeglichen wird. Der Harn muss aber an kalten Orten aufbewahrt gewesen sein, damit nicht der Harnstoff zu früh sich in kohlen-saures Ammoniak umsetzt.

1. Portion. Man setzt zu etwa 6—8 Unzen Harn 2 Drachmen Salzsäure und lässt sie 24 Stunden stehen. Es setzt sich dadurch die Harnsäure, gefärbt durch unerhebliche Spuren von Farbstoff, ab. Man sammelt sie, trocknet und wägt.

2. Portion. Man dampft in einem Tiegel, der eine gewogene Menge Gyps enthält, etwa 1 Unze Harn ab. Der Gyps dient dazu, den Rückstand bequem und schnell austrocknen zu können. Nach sorgfältigem Trocknen bestimmt man durch Wägung die Gesamtmenge der festen Theile, welche man von dem ange-

wandten Harn abzieht. Der Verlust ist das Wasser. Den Rückstand glüht man unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure sorgfältig zur Bestimmung der Aschenbestandtheile.

3. Portion. Man dampft etwa 2 Unzen Harn ab, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, filtrirt und setzt zu dem Filtrat eine weingeistige Lösung von Oxalsäure. Nach 24 Stunden hat sich daraus fast aller Harnstoff als oxalsaures Salz abgeschieden. Man trocknet denselben, wägt und berechnet aus dem Resultat die Menge des reinen Harnstoffs. 100 Th. oxalsaurer enthalten 62 Th. reinen Harnstoff.

Alle Resultate berechnet man auf 1000 Theile Harn.

Zu bemerken ist noch die Untersuchung des Harn auf Zucker im Diabetes mellitus. Hier kann man die Trommer'sche Probe direkt anstellen. Will man aber den Zucker sehr genau bestimmen oder ihn rein darstellen, so verfährt man am besten so. Man dampft bei einer Temperatur von etwa $60 - 70^{\circ}$ eine gewogene Harnmenge ab, zieht diese mit kochendem Alkohol von 82% aus, filtrirt und dampft ab. Der Rückstand kann mit kaltem, absolutem Alkohol gewaschen, aber nicht ganz vom Farbstoff befreit werden, doch ist er zu allen Zuckerproben tauglich. Will man den Zucker quantitativ bestimmen, so versetzt man den Rückstand in Gährung, saugt die Kohlensäure in Barytwasser aus, berechnet aus dem erhaltenen kohlensauren Baryt die Kohlensäure und aus dieser den Zucker. Auch kann man (mit einer geringen Fehlerquelle) hierzu den Harn direkt benutzen.

Die Galle.

Die Methoden der Gallenanalysen können hier nicht wohl aufgeführt werden, da sie mehrere Druckbogen einnehmen würden; es ist daher nur eine Aufzählung der einzelnen Gallenstoffe und ihre Entstehungsweise im Auge behalten.

Mischt man zu frischer Galle Alkohol, um den Schleim abzuscheiden, und fällt man aus dem Filtrat mit Bleiessig u. s. w. die Farbstoffe, einige Säuren der Galle neben Schwefelsäure, Chlor, so erhält man nach Entfernung des überflüssigen Blei durch

Schwefelwasserstoff eine Lösung, die nach dem Abdampfen eine gummiähnliche Masse liefert. Diese soll nach Berzelius und Mulder der reine Gallenstoff, das sogenannte Bilin, sein. Nach diesen Chemikern wäre dieser Stoff sehr zur Umsetzung durch Gährung unter Einwirkung von Gallenblasenschleim geneigt. Es zerfiel das Bilin, welches aus den vier organischen Elementen und Schwefel besteht, dadurch in zwei Reihen von Körpern, von denen die eine allen Stickstoff und Schwefel, die andere nur ternäre Stoffe enthält.

Ternäre.	Stickstoff- und schwefelhaltige.
1. Dyslysin $C^{50}H^{36}O^8$.	Taurin $C^4H^7NO^6S^2$.
2. Cholinsäure = Dyslinsäure + 2 aq.	
3. Fellansäure = " + 3 aq.	
4. Fellinsäure = " + 4 aq.	
5. Cholsäure = " + 5 aq.	

Das Bilin ist dadurch ausgezeichnet, dass es mit Schwefelsäure und Zucker eine schöne rothe Färbung erzeugt (Pettinkofersche Gallen-Zuckerprobe).

Dyslysin ist ein in Alkohol und Wasser schwer löslicher Stoff, der seiner Schwerlöslichkeit den Namen verdankt.

Nach Liebig wäre die Grundlage der Galle ein Gemisch aus zwei Natronsalzen, deren eine Säure bloss quaternär ist, die *Cholsäure*, die andere aber noch Schwefel enthält.

Choleinsäure. Durch Zersetzungen dieser beiden Säuren in ihren Salzen entstanden die obengenannten Zersetzungsprodukte. Diese Säuren sind nach der ersten Ansicht selbst Edukte des Bilin durch Gährung.

Ausser dem Bilin sind in der Galle noch die gewöhnlichen Aschenbestandtheile, so wie eine Menge Farbstoffe, die vielleicht alle aus denselben Körpern entstehen. Die wichtigsten sind bei den Farbstoffen abgehandelt.

Die Plattner'sche krystallisirte Galle, die man aus älterer Galle durch Ausziehen mit Alkohol auf Zusatz von etwas Aether erhält, ist bereits ein Gemisch von Zersetzungsprodukten.

Die officinellen chemischen Präparate.

Anorganische.

Name des Präparates.	Bereitungsweise.	Die wichtigen Verunreinigungen.	Abstammung der Verunreinigung.	Ausmittlung der Verunreinigung.	Bemerkungen.
Acidum boricum. Boraxsäure.	Durch Abdampfen des Wassers der Laguni in Toscana. Durch Zersetzen des Borax mit Schwefelsäure.	Schwefelsäure. Salzsäure.	Die Schwefelsäure rührt von der Bereitung. Die Salzsäure von Kochsalz, welches den Borax verunreinigen kann.	Schwefelsäure wird durch Chlorbaryum auf Zusatz von Salpetersäure, Salzsäure beim Vorwalten der gleichen Säure durch Silberlösung erkannt.	
Acidum arseniosum. Arsenige Säure.	Hüttenprodukt beim Rösten arsenhaltiger Erze.	Schwefelsaurer Baryt oder Gyps in dem gepulverten Handelsprodukt.	Absichtliche Verfälschung.	Die Verunreinigungen bleiben beim Verdampfen der arsenigen Säure durch Erhitzen zurück.	
Acidum muriaticum. Salzsäure.	Aus Kochsalz und Schwefelsäure wird das Gas entwickelt, in Wasser aufgefangen.	Eisen, Zinn, Arsen, selten Selen. Schwefelsäure. Salpetersäure.	Metalle können durch Aufbewahrung in unreinen Gefäßen das Zinn und Arsen als Chlorverbindung bei der Destillation übergehen, wenn kein Waschgefäß angebracht ist; Schwefelsäure und Salpetersäure auf dieselbe Weise. Das Zinn, Arsenik, Selen und Salpetersäure rühren von unreiner Schwefelsäure her.	Metalle werden dadurch erkannt, dass die Säure beim Verdampfen einen Rückstand lässt, der durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium u. s. f. näher zu untersuchen ist. Das Arsen giebt der Apparat von Marsh, Schwefelsäure, Barytsolution zu erkennen. Salpetersäure findet man durch Kochen von etwas Indiglösung, welche dadurch entfärbt wird. Das Selen, welches sich zuweilen in der Schwefelsäure findet, bildet einen rothen Bodensatz oder ist suspendirt.	
Acidum nitricum. Salpetersäure.	Durch Destillation des Natron- oder Kalisalpeters mit Schwefelsäure und Wasser.	Salzsäure. Schwefelsäure. Metalle. Selten Jod.	Salzsäure stammt von einem Gehalt des Salpeters an Chlornatrium oder Chlorkalium. Ist Salzsäure zugegen, so wird natürlich Königswasser, also auch freies Chlor und salpetrige Säure zugegen sein. Schwefelsäure kann überspritzen bei unvorsichtiger Destillation. Metallische Verunreinigungen sind zufällig. Jod stammt von dem natürlich vorkommenden Natronsalpeter (Chili).	Salzsäure durch Silberlösung. Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Metalle durch Schwefelwasserstoff für sich oder nach der Neutralisation durch Ammoniak.	
Acid. nitricum fumans. Rauchende Salpetersäure.	Wie die vorige, doch unter Anwendung von conc. Schwefelsäure dargestellt.	Wie bei den vorigen.			Spuren von Schwefelsäure und Chlor kommen nicht in Betracht.
Acid. phosphoricum. Phosphorsäure.	Durch Oxydation des Pphosphors mit kochender Salpetersäure.	Phosphorige Säure. Arsen. Schwefelsäure. Salpetersäure. Kalk als Gyps. Thonerde. Kali. Ammoniak.	Phosphorige Säure bildet sich stets bei dieser Darstellung, doch entweicht sie oder wird noch oxydirt, wenn man die Lösung der Phosphorsäure bis zur Syrupconsistenz eindampft. Arsen ist häufig im Phosphor. Schwefelsäure kann von der Salpetersäure herrühren. Kalk wird gefunden, wenn die	Phosphorige Säure wird entdeckt dadurch, dass Sublimlösung einen weissen Niederschlag von Kalomel erzeugt. Arsen und Metalle wie gewöhnlich nachzuweisen. Salpetersäure entwickelt beim Erwärmen mit Kupfer gelbe Dämpfe. Kalksalze werden durch Zusatz von Weingeist gefällt, sicherer durch Oxalsäure. Thonerde wird durch Ammoniak niedergeschlagen. Alkalien findet man nach	Wenn Metaphosphorsäure zugegen ist, so wird der Kalk durch Alkohol erst später gefällt, wenn diese Säure in die CPhosphorsäure übergegangen ist.

Name des Präparates.	Bereitungsweise.	Die wichtigen Verunreinigungen.	Abstammung der Verunreinigung.	Ausmittlung der Verunreinigung.	Bemerkungen.
Acid. phosphoricum. Phosphorsäure.			Phosphorsäure aus den Knochen gewonnen ist. Thonerde und Alkalien mischen sich der Phosphorsäure zu, wenn sie in gläsernen oder Porzellangefässen abgedampft wurden, da diese angegriffen werden. Ammoniak kann zugegen sein, wenn die aus Knochen bereitete Säure mit kohlensaurem Ammoniak zur Fällung der Erden gesättigt, und später dieses durch unvollständiges Glühen nicht entfernt wurde.	dem Uebersättigen mit Ammoniak, wie gewöhnlich. Ammoniak giebt sich durch Kali beim Erwärmen kund.	
Acidum sulphuricum. Schwefelsäure.	Durch Rectification der englischen Schwefelsäure, welche durch Oxydation des Schwefels mit Salpetersäure fabrikmässig dargestellt wird.	Ueberschüssiges Wasser. Salzsäure. Stickoxyd, salpetrige- und Salpetersäure. Bleioxyd. Selen. Zufällige Verunreinigung durch Alkalien, Erden und Metalle. Arsen. Schweflige Säure. Organische Substanzen.	Wasser kann von unvollständigem Abdampfen oder absichtlichem Zusatz herühren. Die Salzsäure, sowie die Oxyde des Stickstoffs stammen von der Salpetersäure, die übrigen Verunreinigungen von den Kiesen, aus denen der Schwefel gewonnen wird. Das Blei kommt vom Abdampfen der Säure in Bleipfannen.	Wasserüberschuss ergiebt sich aus dem leichteren spec. Gew. Die Oxyde des Stickstoffs entdeckt man durch ein Stück Eisenvitriol, das eine Purpurfarbe an seinem Rande annimmt. Bleioxyd fällt schon durch Vermischen mit Wasser nieder, färbt sich durch Schwefelwasserstoff schwarz. Selen wird gleichfalls durch Wasserzusatz niedergeschlagen. Die Entdeckung der übrigen zufälligen Verunreinigungen ist nicht besonders zu bemerken. Schweflige Säure wird erkannt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, wobei sich Schwefel abscheidet. Organische Substanzen verursachen eine mehr oder weniger dunkle Färbung.	Das Nordhäuser Vitriolöl kann dieselben Verunreinigungen enthalten. Wasserüberschuss ist hier durch kaum sichtbares Rauchen, oder durch gänzlichen Mangel des Rauchens zu erkennen.
Alumen depuratum. Gereinigter Alaun.	Durch Umkrystallisiren des rohen Alaun erhalten.	Vorzugsweise Eisenoxyd.	Aus dem Rohmaterial.	Durch Füllen des Eisenoxyds mittelst Kalilauge (im Ueberschuss, um die Alaunerde in Lösung zu erhalten); es entsteht ein braunrother Niederschlag.	
Ammoniacum carbonicum. Kohlensaures Ammoniak.	Durch Sublimation aus einem Gemisch von Salmiak und Kreide.	Chlor. Schwefelsäure. Metalle. Brenzliches Oel.	Das Chlor stammt vom Salmiak. Die Schwefelsäure ist Verunreinigung des Salmiaks, dergl. das benzliche Oel.	Nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure erkennt man das Chlor durch Silberlösung, die Schwefelsäure durch Chlorbaryum und das benzliche Oel durch den Geruch und die Farbe.	Spuren von Chlorammonium sind zu verzeihen.
Ammonium chloratum. Salmiak.	Aus kohlensaurem Ammoniak und Chlorkalium durch Sublimation. Durch Sättigen des rohen kohlensauren Ammoniaks mit Salzsäure und späterer Reinigung durch Sublimation und Umkrystallisiren.	Empyreuma. Eisenchlorid. Schwefelsaures Salz. Chloralkalimetalle, Chlormagnesium. Selten Zinn, Blei, Kupfer u. s. f.	Das Empyreuma stammt aus den rohen Materialien, desgleichen das Eisen. Chloralkalimetalle u. s. f. sind zufällige Verunreinigungen, namentlich von Zuckerhutformen.	Das Empyreuma ergiebt sich aus der schmutzig-bräunlichen Farbe und Geruch. Das Eisen ist durch Ferrocyankalium nachzuweisen. Die übrigen Verunreinigungen werden nach den bekannten Regeln gefunden, die meisten bleiben schon beim Verdampfen des Salmiak zurück. Namentlich durch Schwefelwasserstoff keine Metallreaktionen in Salmiak nachweisen.	Das officinelle Präparat sei rein weiss.
Amm. chloratum fer- ratum. Eisensalmiak.	Durch Abdampfen einer Lösung des Salmiaks und Eisenchlorids bis zur Trockene.	Verunreinigungen die des Salmiaks und Eisenchlorids.		Siehe Amm. chloratum.	
Antimonium chloratum (Butyrum anti-	Aus Schwefelspiessglanz und Salzsäure.	Freie Salzsäure. Blei und Kupfer. Arsen.	Die Metalle sind Verunreinigungen des Schwefelantimon.	Die freie Salzsäure erkennt man aus den weissen Dämpfen, welche an der Luft ausgestossen werden und	Die Lösung ist ölig, klar und farblos.

Name des Präparates.	Bereitungsweise.	Die wichtigen Verunreinigungen.	Abstammung der Verunreinigung.	Ausmittlung der Verunreinigung.	Bemerkungen.
monii). Spiessglanzbutter.				an einem mit Ammoniak betupften Glasstab dichte Nebel absetzen. Nach dem Ausfällen des Antimons als Algarothpulver durch Wasser erkennt man mit Schwefelwasserstoff die fremden Metalle. Arsen ist besonders aufzusuchen.	
Antimon. oxydatum. Antimonoxyd.	Man fällt durch Wasser aus der Spiessglanzbutter das Antimonoxyd, und reinigt es von anhängendem Chlor (basischen Chlormetalle) durch Digestion mit kohlensaurem Natron.	Verunreinigung die der Spiessglanzbutter.		S. Ant. chloratum.	Muss weiss oder wenigstens weisslich aussehen und beim Erhitzen ohne Zutritt der Luft sich vollständig verflüchtigen.
Antimonium sulphuratum aurantiacum. (Sulph. aurat. antimonii.) Antimon-sulfid.	Durch Schmelzen von Grauspiessglanz, schwefelsaurem Natron und Kohle bereitet man sich eine Verbindung von Chlorantimon — Chlor-natrium. Diese zieht man mit Wasser aus, setzt Schwefelblumen hinzu und kocht auf. Die sich beim Abdampfen bildenden Krystalle werden gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt.	Schwefelarsen. Antimonoxyd. Schwefel. Schwefelsalze. Schwefelsäure. Kalk als Gyps, Kieselerde, Thonerde u. s. w.	Arsen ist dem rohen Grauspiessglanz stets beigemischt. Das Antimonoxyd bildet sich leicht bei unvorsichtigem Trocknen des frisch gefällten Goldschwefels. Schwefelsalze und Schwefelsäure bleiben bei dem Präparat, wenn dieses nur mangelhaft ausgewaschen wurde. Die erdigen Beimischungen sind zufällig, meistens von Gefässen herrührend.	Schwefeleisen bleibt zurück, wenn man das Schwefelantimon in Salzsäure auflöst. Genauere Prüfung geschieht durch die beim Arsen näher angegebenen Methoden. Antimonoxyd erkennt man durch Digestion des Goldschwefels mit Weinsäure und späterem Filtriren im Filtrat durch Schwefelwasserstoff. Die Schwefelsalze oder die Säure findet man, wenn man das Präparat auswäscht im Waschwasser; es zeigt dieses je nach dem Vorhandensein der einen oder andern Verunreinigung eine alkalische oder saure Reaktion. Sind Schwefelalkalimetalle vorhanden, so entwickeln Säuren in Waschwasser Schwefelwasserstoff.	Pomeranzengelbes bis braunrothes Pulver, unlöslich in Wasser, fast ohne Geruch und Geschmack. Ein gutes Präparat löst sich in heisser Salzsäure und in der 50fachen Menge Salmiakgeist ohne Rückstand, besitzt weder Geruch noch Geschmack.
Antimon. sulphuratum rubrum. (Kermes minerale.) Antimonsulfür (mit beigemischtem Oxyd).	Durch Kochen von Grauspiessglanz mit kohlensaurem Kali oder Natron und Filtriren. Aus dem Filtrat setzt sich beim Erkalten des Kermes ab.	Die des Goldschwefels.	S. d. Goldschwefel.	S. d. Goldschwefel.	Antimonoxyd ist stets zugegen, da es sich beim Trocknen des reinsten Schwefelantimons bildet. Es muss sich demnach die Bereitungsweise streng nach der Landespharmacopoe richten. Im Allgemeinen ist etwa 27 ⁰ / ₀ Antimonoxyd neben Spuren von Natron oder Kali (1—2 ⁰ / ₀) im gut bereiteten Kermes.
Aqua destillata. Destillirtes Wasser.	Durch Destillation des Brunnenwassers in gläsernen Retorten oder aus kupfernen mit Zinnhelm versehenen Blasen.	Verunreinigungen sind die des Brunnenwassers im Allgemeinen. Häufig ist Salzsäure zugegen.	Die etwa vorhandenen Salzsäurespuren entstehen aus einem Gehalt des zu destillirenden Brunnenwassers an Chlormagnesium, welches sich beim Kochen in freie Salzsäure und Magnesia zerlegt.	Salzsäure giebt mit Silbersolution einen in Ammoniak löslichen, weissen, käsigen Niederschlag von Chlorsilber. Sonstige Beimischungen bleiben beim Verdunsten des Wassers zurück und sind besonders zu untersuchen.	
Argentum nitricum. Höllenstein.	Aus reinem Silber und Salpetersäure, durch Auflösen von Münzen (kupferhaltige) in Salpetersäure, Abdampfen der Lösung und schwachem	Kupfer. Salpeter.	Kupfer bleibt im Höllenstein stets, wenn das angewandte Silber kupferhaltig war und der Höllenstein in diesem Falle nicht zuvor gegläht wurde, — Salpeter ist eine	Kupfer giebt bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak der Höllensteinlösung eine blaue Farbe. Nach dem Ausfällen des Silbers in Salzsäure bewirkt seine Anwesenheit durch Schwefelwasserstoff einen schwarzen, durch	Durch das Licht und Staub kann Höllenstein, auch wenn er sonst rein ist, geschwärzt werden. Häufig rührt jedoch

Name des Präparates.	Bereitungsweise.	Die wichtigen Verunreinigungen.	Abstammung der Verunreinigung.	Ausmittlung der Verunreinigung.	Bemerkungen.
Argentum nitricum. Höllenstein.	Glühen des Rückstandes. Es scheidet sich das Kupfer als Oxyd ab und bleibt beim Auflösen des Höllensteins in Wasser zurück.		Zugabe des gemeinen Betrugs, und wird häufig beobachtet.	Cyaneisenkalium einen rothbraunen Niederschlag. Absichtlicher Zusatz von Salpeter wird entdeckt, wenn man das Silber durch Schwefelwasserstoff ausfällt, die Lösung abdampft und den Rückstand auf Kali und Salpetersäure untersucht.	die schwarze Farbe von Kupferoxyd her, das nicht vollständig getrennt wurde.
Aurum Natrium chloratum. Chlorgold-Natrium.	Durch Eindampfen einer Lösung von Goldchlorid und überschüssigem Kochsalz.	Chlormagnesium.	Chlormagnesium stammt aus dem Kochsalz.	Magnesia wird durch phosphorsaures Ammoniak entdeckt. Kochsalzüberschuss ergiebt die quantitative Analyse.	Die Verbindung darf an der Luft nicht feucht werden, oder gar zerfließen.
Baryta muriatica. Chlorbaryum.	Aus schwefelsaurem Baryt und Chlorcalcium durch Zusammenschmelzen und raschem Ausziehen mit heissem Wasser. — Durch Zersetzung des Schwefelbaryum mit Salzsäure.	Strontian. Kalk. Metalle, Eisen und Mangan.	Die Verunreinigungen stammen meistens vom natürlich vorkommenden Schwerspath.	Das Chlorstrontium und Chlorcalcium lässt sich durch Alkohol ausziehen, und beide sind nach dem Verdunsten der Lösung weiter zu untersuchen. Strontian ergiebt sich aus der schön rothen Flamme, mit der der Alkohol brennt; Kalk bringt mit Oxalsäure einen Niederschlag hervor, der sich in Essigsäure nicht löst.	Es soll das Chlorbaryum schön weiss und luftbeständig sein.
Bismuthum nitricum basicum. (Bismuthum subnitricum praecip.) Basisch salpetersaures Bismuthoxyd.	Durch Fällung einer concentrirten wässrigen Lösung des neutralen salpetersauren Wismuthoxyd auf Zusatz von viel Wasser.	Gyps. Blei. Eisen. Kupfer. Arsen.	Gyps als Verfälschung zugesetzt.	Der Gyps bleibt beim Auflösen in verdünnter Salpetersäure zurück. Näher bestimmt man ihn aus dem Rückstande durch Auflösen in Wasser und Fällung der Lösung mit Oxalsäure und Chlorbaryum. Blei wird entdeckt, indem Schwefelsäure einen Niederschlag in der salpetersauren Lösung hervorruft. Arsen durch den Marsh'schen Apparat.	
Cuprum sulphuricum. Kupfervitriol.	Im Grossen aus Kupferkies. Für pharmaceutische Zwecke durch Auflösen von Kupfer in Schwefelsäure.	Eisen und Zink.	Eisen und Zink sind in dem aus rohem Kupfervitriol durch Umkrystallisiren dargestellten Präparat, da dieser solche stets enthält.	Eisen wird durch Ueberschuss von Kali gefällt, während sich das anfangs niedergeschlagene Kupferoxyd löst. Zink findet man nach Entfernung des Kupfers aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, nachdem man die Lösung alkalisch gemacht, durch Schwefelammonium. Ein entstehender weisser Niederschlag ist Schwefelzink.	
Ferrum sulphuricum oxydulatum. Eisen-vitriol.	Im Grossen aus verwitterten Schwefelkiesen. Für pharmaceutische Zwecke durch Auflösen von Stahl in Schwefelsäure.	Kupfer. Eisenoxydsalz.	Kupfer im angewandten Eisen. Eisenoxyd durch Oxydation des Oxyduls an der Luft.	Kupfer zeigt sich, wenn eine blanke Eisenstange in die Lösung gehalten wird, als Metallbeschlag, oder durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung als schwarzer Niederschlag. — Eisenoxyd bildet auf der Oberfläche einen braunen Beschlag, der beim Auflösen zurückbleibt.	
Ferrum oxydatum hydratum.	Durch Fällung eines Eisenoxydsalzes (Eisenchlorid) mittelst Ammoniak.	Kupferoxyd. Freies Alkali.	Kupfer vom Eisensalze. Alkali als Folge schlechten Auswaschens.	Kupfer wird in der salzsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefunden. Alkali durch Lackmuspapier.	Da das Eisenoxydhydrat bei Vergiftungen mit AsO_3 angewandt wird, so ist die Abwesenheit von freiem Alkali unerlässlich. Dieses würde die Auflösung und Resorption des Giftes sehr begünstigen, das Gegengift also verkehrte Wirkung haben.

Name des Präparates.	Bereitungsweise.	Die wichtigsten Verunreinigungen.	Abstammung der Verunreinigung.	Ausmittlung der Verunreinigung.	Bemerkungen.
Hydrargyrum bichloratum corrosivum. Sublimat. Quecksilberchlorid.	Durch Sublimation aus schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Kochsalz.	Quecksilberchlorür.	Quecksilberchlorür ist beigemischt, wenn das schwefelsaure Quecksilberoxyd Oxydulsalz enthielt.	Das Quecksilberchlorür bleibt beim Auflösen des Sublimats in Wasser zurück und wird durch Kalkwasser schwarz gefärbt.	Es sollen Verunreinigungen mit arseniger Säure vorgekommen sein, allein gewiss nicht als trügerischer Zusatz, sondern durch Zufall.
Hydrargyrum chloratum. Calomel. Quecksilberchlorür.	Durch Sublimation von metallischem Quecksilber und Quecksilberchlorid. — Auf nassem Wege durch Fällung des salpetersauren Quecksilberoxydul mittelst Kochsalz.	Quecksilberchlorid. Metallisches Quecksilber. — Salpetersaures Salz.	Auf trockenem Wege dargestelltes Calomel kann Chlorid oder Metall enthalten, je nachdem der eine Bestandtheil im Ueberschuss angewandt wurde. — Salpetersaures Salz bleibt bei der Darstellung des Präparats auf nassem Wege zurück, wenn es nicht sorgfältig gewaschen ist.	Sublimat erkennt man daran, dass Wasser etwas Quecksilbersalz auflöst, indem im Filtrat Jodkalium einen purpurrothen, Zinnchlorür einen anfangs weissen, dann braunen und zuletzt schwarzen Niederschlag erzeugt. — Salpetersaures Salz wird durch Wasser gleichfalls ausgezogen. Seine Anwesenheit ist im Filtrat nachzuweisen oder durch Glühen einer Probe in einer engen Glasröhre, wobei Dämpfe von salpetriger Säure und Untersalpetersäure entweichen.	In den Officinen ist das auf trockenem Wege dargestellte Calomel vorrätig zu halten, das andere Präparat zu verwerfen, da dieses wegen seiner feinen Zertheilung weit energischer wird, als das erste.
Hydrargyrum oxydulatum nitricum. Salpetersaures Quecksilberoxydul.	Durch Auflösen von Quecksilber in Salpetersäure, Sammeln und Umkrystallisiren des anschliessenden Salzes. Die Krystalle sind sehr vorsichtig bei niedriger Temperatur zu trocknen.	Quecksilberoxydsalz.	Quecksilberoxyd bildet sich leicht aus dem Oxydulsalz, wenn nicht metallisches Quecksilber zugegen ist, beim stärkerem Erwärmen.	Das Quecksilberoxyd ist im Filtrat nachzuweisen, nachdem man das Oxydul durch Kochsalz vollständig ausgefüllt hat. Es erzeugt alsdann Kali den bekannten röthlichgelben Niederschlag.	Meistens in Lösung aufbewahrt, wobei man zur Verhütung der Bildung von Oxydsalz metallisches Quecksilber am Boden des Gefässes liegen lässt.
Hydrargyrum oxydulatum nigrum. Hahnemann'sches Quecksilberoxydul.	Durch Füllen des salpetersauren Oxydulsalzes mit Ammoniak, sorgfältiges Auswaschen des schwarzen Pulvers und Trocknen bei möglichst niedriger Temperatur.	Oxydsalz. Schwarzes Schwefelquecksilber.	Oxyd bildet sich aus dem Oxydulsalz bei unvorsichtigem Trocknen und bei Einwirkung des Lichts. Enthielt das salpetersaure Quecksilberoxydul Oxyd, so ist solches gleichfalls dem Niederschlag beigemischt. — Schwefelquecksilber ist betrügerischer Zusatz.	Das Präparat muss sich fast vollständig, unter Hinterlassung einer Spur von metallischem Quecksilber in Essigsäure lösen. Ein schwarzer Rückstand, der sich nicht in Säuren löst, sich sublimiren lässt, wird Schwefelquecksilber sein. Beim Erhitzen in einer Röhre entwickeln sich daraus Schwefeldämpfe, später sublimirt rother Zinnober.	Das Hahnemann'sche Quecksilberoxydul ist eine Verbindung von Quecksilberamidür mit basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul. — Es ist sorgfältig vor der Einwirkung des Lichts zu schützen, damit kein Oxyd gebildet wird.
Hydrargyrum oxydatum rubrum. Rothess Quecksilberoxyd.	Durch schwaches Glühen des salpetersauren Quecksilberoxyds, so lange noch rothe Dämpfe entweichen.	Unzersetztes salpetersaures Salz. Zinnober, Mennige, Ziegelmehl.	Unzersetztes salpetersaures Salz bleibt dem Oxyd beigemischt, wenn es nicht lange genug erhitzt wurde. Zinnober, Mennige, Ziegelmehl und andere rothe Körper sind Verunreinigungen in Folge gemeinen Betrugs.	Salpetersaures Quecksilberoxyd wird durch warmes Wasser ausgezogen und im Filtrat mit Kali (rothgelber Niederschlag) nachgewiesen. Ist diese Verunreinigung zugegen, so entwickeln sich beim Erhitzen einer Probe rothe Dämpfe. Die trügerischen Verunreinigungen, wie Ziegelmehl und Bleipräparate, bleiben als Rückstand beim Glühen, nachdem alles Oxyd sich zerlegt und verflüchtigt hat. Zinnober liefert ein rothes Sublimat.	
Kali bicarbonicum. Doppelt kohlensaures Kali.	Man leitet in eine concentrirte Lösung des reinen einfach kohlensauren Kali so lange Kohlensäure ein, als sich noch Krystalle absetzen.	Die Verunreinigungen sind die der Potasche. Einfach kohlensaures Kali.	Siehe die Potasche. Potasche bleibt bei unvollständigem Einleiten von Kohlensäure beigemischt.	S. d. Potasche. Eine Lösung des doppelt kohlensauren Kali darf Magnesiasalze nicht fällen, in Quecksilberoxydlösungen keinen rothen, sondern einen weissen Niederschlag hervorbringen.	An der Luft darf das Salz nicht feucht werden, oder gar zerfliessen (Potasche). Beim Glühen hinterlässt voll-

Name des Präparates.	Bereitungsweise.	Die wichtigsten Verunreinigungen.	Abstammung der Verunreinigung.	Ausmittlung der Verunreinigung.	Bemerkungen.
Kali bicarbonicum. Doppelt kohlensaures Kali.				gen. Stellen sich diese Reaktionen ein, so ist einfach kohlensaures Salz zugegen.	ständig gesättigtes doppelt kohlensaures Salz 31 ⁰ / ₀ Rückstand.
Kali causticum. Aetzkali.	Durch Kochen einer Lösung von Potasche mit Kalkmilch.	Kohlensaurer Kalk. Eisenoxyd. Kohlensaures Kali. Chlorkalium. Schwefelsaures Kali. Phosphorsaures Kali. Kieselerde, Thonerde.	Kohlensaurer Kalk und Eisenoxyd von unvorsichtigen Decanthiren. Kohlensäure kann bei der Bereitung nicht vollständig vom Kalk aufgenommen, oder erst später minder angezogen sein. — Kieselerde, Chlorkalium, schwefelsaures und phosphorsaures Kali sind Verunreinigungen, welche von der Potasche herrühren.	Kohlensaurer Kalk, Eisenoxyd und andere mechanische Verunreinigungen bleiben beim Auflösen in Wasser zurück. Kohlensaures Kali erkennt man am Aufbrausen, wenn man eine Probe zu concentrirter Säure giesst. Nach der Uebersättigung mit Salpetersäure ist Phosphorsäure auf Zusatz von Bittersalz und freiem Ammoniak, Schwefelsäure mit Baryt, Chlor mit Silber bekanntermassen zu finden. Kieselerde bleibt nach dem Sättigen mit Säure, Abdampfen und Wiederauflösen zurück. Thonerde erkennt man in der durch Salzsäure gesättigten Lösung durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak.	Nur für analytische Zwecke muss das Kali rein sein. Für medicinische reicht eine relative Reinheit aus.
Kali carbonicum depuratum. Gereinigte Potasche.	Die rohe Potasche wird in möglichst wenig Wasser aufgelöst, die Lösung filtrirt, und soweit eingedampft, dass die meisten fremden Salze sich ausscheiden. Alsdann wird zur Trockene abgedampft und die Arbeit wiederholt, um noch Kieselerde soviel als möglich zu entfernen.	Die gereinigte Potasche enthält stets noch Beimischungen von Kieselerde, Chlorkaliummetallen, schwefelsauren Salzen u. s. f.	Die Beimischungen der fremden Bestandtheile sind von der Pflanzenasche abzuleiten.	S. die reine Potasche.	Das Präparat muss stets trocken (staubig) sein, ungefärbt.
Kali carbon. purum. Reine Potasche.	Durch Glühen von reinem Weinstein, Auslaugen des kohligen Rückstandes mit Wasser und Abdampfen der Lösung bis zur Trockene.	Kieselerde. Chlormetalle. Schwefelsaure Salze. Kalk. Cyankalium.	Die Verunreinigungen können in der reinen Potasche davon herrühren, dass das Kali carbonicum depuratum untergeschoben oder zugesetzt ist, oder aber, dass ein unreiner Weinstein zur Darstellung angewandt wurde. — Cyankalium ist stets vorhanden, wenn das Präparat aus rohem Weinstein (Hefe haltendem) bereitet ist.	Nach der Uebersättigung des kohlensauren Kalis mit Säuren, Abdampfen der Lösung und Wiederauflösung darf kein Rückstand von Kieselerde bleiben. In der essigsauren Lösung darf Barytsolution (Schwefelsäure), sowie Silberlösung (Chlor) keinen Niederschlag geben. Fällt aus derselben Auflösung oxalsaures Ammoniak einen weissen Niederschlag, so ist dieser von Kalk abzuleiten. — Cyankalium wird gefunden, indem man die Lösung der Potasche mit einer etwas höher oxydirten Eisenvitriollösung (oxydhaltiger) versetzt. Entstehendes Berlinerblau zeigt das Cyan an.	Für den pharmaceutischen Gebrauch wird kein vollkommen reines Präparat verlangt.
Kali nitricum purum. Reiner Salpeter.	Der reine Salpeter wird durch sorgfältiges Umkrystallisiren und Auswaschen aus dem rothen Fabrikat der Salpetersiedereien erhalten.	Kalk und Magnesiasalze. Schwefelsaure und Chlorverbindungen. Selten sind Metalle zugegen, ausser Eisen, das hie und da vorkommt.	Die Verunreinigungen gehören dem rohen Präparat an.	Die Erden werden durch Zusatz von kohlensaurem Kali gefällt. Die Schwefelsäure ist durch Chlorbaryum, das Chlor durch Silbersolution, Eisen durch Blutlaugensalz, Metalle durch Schwefelwasserstoff nachzuweisen.	
Kalium jodatum. Jodkalium.	Die verschiedenen Bereitungsweisen siehe beim Jodkalium.	Chlorkalium. Kohlensaures Kali. — Jodsaures Kali.	Chlorkalium kann herrühren von unreiner Potasche, welche zur Darstellung des Präparates angewandt wurde, von absichtlichem Betrug.	Man findet das Chlor, wenn man zuvor das Jod durch eine Mischung von Kupfervitriol- und Eisenvitriollösung ausfällt (als Kupferjodür), das Eisen durch Kochen mit Salpetersäure und Fällen mit Ammoniak entfernt, wenn	

Name des Präparates.	Bereitungsweise.	Die wichtigsten Verunreinigungen.	Abstammung der Verunreinigung.	Ausmittlung der Verunreinigung.	Bemerkungen.
Kalium jodatum. Jodkalium.				das Filtrat mit Silberlösung einen reichlichen weissen Niederschlag, leicht löslich in Ammoniak, erzeugt. — Kohlensaures Kali ertheilt der Lösung alkalische Reaction. — Jodsaures Kali wird dadurch gefunden, dass beim Glühen auf Zusatz von Kohle Verpuffen erfolgt; dass concentrirte Schwefelsäure die Lösung braun färbt (Jod.)	
Magnesia alba seu carbonica. Weisse Magnesia.	Erhalten durch Fällung einer schwefelsauren Magnesialösung mit kohlensaurem Alkali unter Anwendung gewisser technischer Kunstgriffe.	Schwefelsäure. Kohlensaures Alkali. Kohlensaurer Kalk.	Schwefelsäure und in Wasser lösliche Salze sind durch unzureichendes Auswaschen zurückgeblieben. Kalk ist gewöhnliche Verunreinigung der schwefelsauren Magnesia, namentlich der uns Dolomit gewonnenen.	Die durch mangelhaftes Auswaschen entstandenen Verunreinigungen sind mit Wasser auszuziehen. Gyps bleibt oft beim Auflösen in Salpetersäure zurück. Fremde Erden werden aus der salpetersauren Lösung mit doppelt kohlensaurem Alkali ausgefällt.	Die Magnesia soll äusserst zart und fein sein. Solche, welche sich krystallinisch zeigt, ist zu verwerfen.
Magnesia ustá. Gebrannte Magnesia. Aetzmagnesia.	Durch Glühen der kohlensauren Magnesia.	Verunreinigungen sind die der vorhergehenden. Ausserdem kohlensaures Salz.	Kohlensaures Salz durch unzulängliches Glühen oder dadurch, dass die Magnesia wieder Kohlensäure angezogen hat.	Kohlensäure wird entdeckt durch das Aufbrausen, welches man wahrnimmt, wenn man Magnesia in eine Säure einträgt.	
Magnesia sulphurica. Schwefelsaure Magnesia. Bittersalz.	Aus Dolomiten (Kohlensaurer Kalk + kohlensaure Magnesia) durch Neutralisiren mit Schwefelsäure. — Aus den Mutterlangen von Salinen. —	Ausser Kalk-, Chlorverbindungen und andern ist besonders auf einen Gehalt an schwefelsaurem Natron zu achten.	Der Kalk rührt vom Dolomit her, die fremden verunreinigenden Salze von der unvollständig entfernten Mutterlauge. — Schwefelsaures Natron ist häufig betrügerischer Zusatz.	Der Gehalt der schwefelsauren Magnesia an der entsprechenden Natronverbindung wird am sichersten ermittelt, wenn man die Lösung durch essigsäuren Baryt fällt, so lange noch Niederschlag entsteht, alsdann filtrirt man ab, dampft die Lösung zur Trockene ab und glüht. Aus dem Rückstand lässt sich das Natron als kohlensaures Natron ausziehen und nachweisen.	
Natron bicarbonicum. Doppelt kohlensaures Natron. (Siehe das entsprechende Kalisalz.)					
Natron carbonicum. Kohlensaures Natron. Soda.	Durch Glühen eines Gemisches von schwefelsaurem Natron, kohlensaurem Kalk und Kohle. Nach dem Glühen wird die Soda ausgelaugt und krystallisirt. Das officinelle Präparat ist durch häufiges Umkrystallisiren zu reinigen.	Schwefelsaures Natron. Chlornatrium. Unterschweifligsaures Natron und Schwefelnatrium.	Das schwefelsaure Natron und Chlornatrium stammt vom Material. Das unterschweifligsaure Salz und Schwefelnatrium entsteht aus dem schwefelsauren durch Reduktion der Kohle beim Schmelzen.	Schwefelsäure nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure durch Chlorbaryum, Chlor durch Silberlösung. Unterschweiflige Säure wird beim Sättigen mit Salzsäure erkannt, indem schweflige Säure frei wird und Schwefel niederschlägt. Unter gleichen Umständen entwickelt Schwefelnatrium Hydrothiongas.	
Natron sulphuricum. Schwefelsaures Natron. Glaubersalz.	Durch Zersetzen von Kochsalz mit Schwefelsäure.	Magnesia, Alaunerde, Chlornatrium. Ammoniaksalz. Kalisalz. Metalle.	Magnesia und Alaunerde können in der zur Bereitung verwendete Soole sein.	Die Erden werden durch kohlensaures Natron niederschlagen. Das Chlor wird durch Silber entdeckt. Ammoniak wird erkannt durch Zusatz von Kali; Kalisalze durch Platinchlorid u. s. f.	

Name des Präparates.	Bereitungsweise.	Die wichtigen Verunreinigungen.	Abstammung der Verunreinigung.	Ausmittlung der Verunreinigung.	Bemerkungen.
Phosphor.	Durch Destillation aus einem Gemisch von saurem phosphorsaurem Kalk.	Schwefel. Arsen.	Schwefel stammt von schwefelsaurem Kalk, der dem phosphorsauren bei dessen Bereitung mittelst Schwefelsäure aus den Knochen sich beimischt. Oft soll absichtlich Schwefel beigegeben werden. Arsen rührt vom Arsen der Schwefelsäure her, die bei der Zurichtung des sauren Kalksalzes dient.	Man oxydire den Phosphor durch Salpetersäure und prüfe in saurer Lösung mit Baryt auf entstandene Schwefelsäure, mit Schwefelwasserstoff auf Arsen.	
Sulphur depuratum lotum. Gereinigte Schwefelblumen.	Man wäscht die Schwefelblume des Handels aus, so lange noch das Waschwasser sauer reagirt.	Schweflige und Schwefelsäure. Arsenige Säure.	Bei schlechtem Auswaschen bleiben die Verunreinigungen der rothen Schwefelblume, welche sich bei deren Destillation aus Schwefelkiesen durch Oxydation bilden. Arsen ist immer in den Schwefelkiesen.	Säuren findet man durch Lackmuspapier. Arsen durch Verpuffen einer Probe mit Salpeter, Austreibung der Salpetersäure mit Salzsäure-Ueberschuss (da die freie Salpetersäure die Reaktionen hindert) und Prüfung im Marsh'schen Apparat.	
Sulphur praecipitatum. Schwefelmilch.	Durch Fällen des Schwefels aus mehrfach Schwefelcalcium mit Salzsäure.	Alaunerde. Magnesia. Kalk. Freie Säure oder Schwefelalkalimetalle. Zusatz von Amylum.	Alaunerde ist zugegen, wenn in Fabriken zur Zerlegung des Schwefelalkali Alaun verwendet wurde, um eine schöne Farbe zu erzielen. — Magnesia wird zugesetzt, um die Farbe zu heben und das Präparat lockerer zu machen. — Kalk kann von Gyps herrühren, wenn die zur Zersetzung angewandte Säure Schwefelsäure enthielt. — Freie Säure oder Schwefelalkalimetalle rühren von schlechtem Auswaschen. — Amylum ist zum Betrug mehrere Male beigemischt gefunden.	Alaunerde bleibt beim Glühen zurück. Sie wird auch gefunden, wenn man mit Salzsäure auszieht und die Lösung durch Ammoniak fällt. — Die Erden findet man nach Digestion mit Salzsäure durch Zusatz von kohlensaurem Alkali. — Freie Säure und Schwefelmetalle durch Lackmus je nach der Reaktion. — Amylum durch Jod.	Jede gute Schwefelmilch muss beim Erwärmen Schwefelwasserstoffgas entwickeln.
Zincum oxydatum album. Zinkblumen.	Durch Glühen des metallischen Zinks an der Luft (parat. via sicca), oder durch Glühen des kohlensauren Zinkoxydhydrat (parat. via humida).	Kohlensäure. Alkalien. Erdige Beimischungen. Schwefelsäure. Blei. Kupfer. Eisen.	Kohlensäure von unvollständigem Glühen, oder durch schlechtes Aufbewahren, wo wieder Kohlensäure angezogen wird. Alkalien von schlechtem Auswaschen des parat. via humida. — Erdige Beimischungen aus den Gefässen zufällig oder als Verfälschung. — Schwefelsäure wenn Zinkvitriol bei Bereitung des kohlensauren Salzes in Ueberschuss blieb und nicht ausgewaschen wurde.	Kohlensäure durch Aufbrausen mit Säuren. Alkalien werden durch Wasser ausgezogen, Ammoniak durch Kali erkannt. Erdige Beimischungen bleiben beim Auflösen in Kali zurück. — Schwefelsäure im Waschwasser durch Baryt. Blei und Kupfer in der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff schwarz, Eisen in der alkalischen durch schwarze Färbung.	
Zincum sulphuricum. Zinkvitriol.	Durch Rösten der Zinkblende an der Luft wird das rothe Präparat genommen, das rein durch Auflösen von reinem Zink in Schwefelsäure.	Alle Verunreinigungen, die beim Zinkoxyd angegeben sind, können auch hier vorkommen. — Ausserdem schwefelsaure Magnesia.	Die schwefelsaure Magnesia besitzt die gleiche Krystallform, wie der Zinkvitriol und wird zum Betrug untermischt.	Magnesiumsalz wird entdeckt, wenn man zur Lösung phosphorsaures Natron und Ammoniak im Ueberschuss setzt, so dass gefälltes Zinkoxyd wieder in Lösung kommt. Es entsteht der krystallinische Niederschlag von phosphorsaurem Ammoniak-Magnesia.	

Die wichtigsten officinellen Präparate.
Organische.

Name des Präparates.	Bereitungsweise.	Verunreinigungen.	Abstammung der Verunreinigung.	Ausmittlung der Verunreinigung.	Bemerkungen.
Acetum Lithargyri. (Acet. plumbi. Acet. Saturni. Plumbum aceticum basicum. Bleiessig).	Bleizuckerlösung wird mit überschüssigem Bleioxyd (Glätte) digerirt, die Lösung später filtrirt.	Kupfer und andere Metalle.	Die Bleiglätte des Handels enthält Kupfer. Auch andere Metalle sind oft in derselben enthalten und gehn in den Bleiessig über.	Ein blanker Bleistreifen beschlägt sich mit einem Ueberzug von Kupfer, wenn er längere Zeit mit dem Bleiessig in Berührung war. Andere Metalle werden gefunden, wenn man das Blei mit Schwefelsäure ausfüllt und die filtrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff, später (auf Zusatz von überschüssigem Alkali) mit Schwefelammonium prüft.	Der Bleiessig muss farblos, klar sein, alkalisch reagiren, ein sp. Gew. von 1,360 haben.
Acidum aceticum. Essigsäure.	Bleizucker wird mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen.	Schweflige Säure. Schwefelsäure. Blei. Brenzliche Stoffe (Aceton).	Die schweflige Säure entsteht, wenn durch zu hohe Temperatur eine Zersetzung der Essigsäure eintritt. Es wird alsdann durch den Kohlenstoff derselben Schwefelsäure reducirt. Die Schwefelsäure und das Blei werden bei unvorsichtiger Destillation übergerissen. Brenzliche Stoffe bilden sich bei Zersetzung der Essigsäure durch zu hohe Temperatur.	Schwefelsäure erkennt man auf Zusatz von Chlorbaryum, Blei durch Schwefelwasserstoff. Schweflige Säure erkennt man oft schon bei genauer Sättigung der Essigsäure am Geruch. Sicher wird sie gefunden, wenn man die Essigsäure mit einem Alkali sättigt und die Lösung mit Salpetersäure kocht. Es entsteht alsdann aus der schwefligen Säure Schwefelsäure, die mit Chlorbaryum nachgewiesen wird. War zugleich Schwefelsäure zugegen, so ist diese zuvor durch Barytlösung zu entfernen. — Brenzliche Stoffe verrathen sich durch den Geruch.	Die Säure muss farblos und klar sein, von 1,05—1,06 sp. Gew. Eine Drachme soll 26—27 Gran reines kohlen-saures Kali sättigen.
Acidum aceticum dilutum venale. Der käufliche Essig.	Meist ein Produkt der Schnell-essigfabrikation, wobei Alkohol zu Essigsäure oxidirt wird. Seltener wird er aus Wein auf dieselbe Weise bereitet.	Schwefel-, Salz-, Salpetersäure. Aldehyd. Alkohol. Scharfe Stoffe, z. B. spanischer Pfeffer. Brenzliche Stoffe.	Die Säuren sind ein trügerischer Zusatz, um die Schärfe des Essigs, beziehungsweise bei einer Prüfung auf Sättigungsvermögen dieses zu erhöhen. Aus demselben Grunde werden scharfe Stoffe zugesetzt. — Aldehyd und Alkohol sind bei dem Schnell-essig nicht selten, wenn die Oxidation des Alkohols unvollständig war. — Brenzliche Oele von zugesetztem Holzeßig.	Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Salpetersäure durch Kochen mit Indigolösung, welche entfärbt wird. Salzsäure durch Silbersolution. — Aldehyd giebt eine braune Färbung auf Zusatz von Kalü. — Alkohol wird bei unterbrochener Destillation nach der Sättigung des Destillates am Geschmack und Geruch erkannt. — Scharfe Stoffe werden durch den Geschmack entdeckt, nachdem zuvor der Essig mit Magnesia neutralisirt war, oder im Rückstand, welcher beim Abdampfen bleibt.	Der käufliche Essig darf weder durch Pilze, noch durch Infusorien merklich getrübt sein. — Spuren von den angegebenen Verunreinigungen sind oft zufällig und haben keine Bedeutung.
Acidum Benzoës. Benzoësäure.	Ein Gemisch von gepulvertem Benzoëharz und Sand (um das Zusammenfließen zu verhüten) wird erhitzt und die entweichenden Dämpfe unter einem Trichter verdichtet.	Ammoniak. Harz.	Wenn die Benzoësäure aus Hippursäure gemacht wurde durch Sublimation, so ist meist Ammoniak und ein dasselbe begleitender Weingeruch vorhanden. — Harz enthält die auf nassem Wege bereitete Säure.	Ammoniak wird durch Kalkzusatz am Geruch erkannt. — Harz giebt sich bei der Sublimation durch den kohligen Rückstand zu erkennen.	Die aus Hippursäure dargestellte Säure soll desshalb nicht für medicinische Zwecke verwendet werden, weil sie den aromatischen Geruch entbehrt.

Name des Präparates.	Bereitungsweise.	Verunreinigungen.	Abstammung der Verunreinigung.	Ausmittlung der Verunreinigung.	Bemerkungen.
Acidum citricum. Citronensäure.	In südlichen Ländern bereitet man aus dem frischgepressten Saft der Citronen durch Sättigen mit Kalk citronensauren Kalk. Derselbe wird gereinigt und die Citronensäure durch Schwefelsäure abgeschieden und zur Krystallisation gebracht.	Kalk. Schwefelsäure. Klee- säure. Weinsäure.	Kalk und Schwefelsäure rühren von der Bereitungsweise. — Kleesäure und Weinsäure sind absichtliche Verfälschungen.	Kalkgehalt wird durch Zusatz von kleesaurem Ammoniak entdeckt, wodurch ein weisser Niederschlag hervorgebracht wird. — Schwefelsäure mit Chlorbaryum. — Kleesäure zeigt ein Zusatz von Gypslösung an. — Bei Gegenwart von Weinsäure erzeugt essigsaures Kali einen crystallinischen Niederschlag von Weinstein.	
Acidum hydrocyanicum. Blausäure.	Die verdünnte officinelle Blausäure wird nach den meisten Magistralvorschriften durch Destillation des Ferrocyankalium mit verdünnter Schwefelsäure bereitet.	Anorganische Säuren. Kohlensaures Ammoniak. Azulmsäure.	Stärkere Säuren setzt man mit Erfolg deshalb in geringen Quantitäten zu, dass sich die Säure besser hält. — Ammoniaksalz und der schwarze Körper, den man Azulmsäure genannt hat, sind Zersetzungsprodukte.	Stärkere Säuren erkennt man daran, dass Lackmus geröthet wird. — Ammoniak durch Kali. — Azulmsäure an der eingetretenen schwarzen Farbe.	Die Stärke der Blausäure wird durch die Menge Cyansilber, welches Höllensteinlösung niederschlägt, ermes- sen, nachdem der Nieder- schlag sorgfältig getrocknet, geglüht und gewogen wurde.
Acidum tannicum. Gerbsäure.	Man zieht sie mit Aether im Verdrängungsapparat aus den Galläpfeln aus.				
Acidum tartaricum. Weinsteinsäure.	Man bereitet sich zuerst aus Weinstein und Kreide das Kalksalz der Weinsteinsäure, zerlegt es mit Schwefelsäure, und lässt die Säure krystallisiren.	Kalk. Schwefelsäure.	Kalk und Schwefelsäure rühren von der Bereitungsweise her.	Ein in Alkohol unlöslicher weisser Rückstand ist ge- wöhnlich weinsaurer Kalk; seine wässrige Lösung wird durch Oxalsäure gefällt. — Schwefelsäure durch Chlorbaryum.	
Aether aceticus. Essigäther.	Aus Bleizucker, wasserfreiem schwefelsaurem Natron, Schwefel- säure (Also aus doppelt schwefel- saurem Natron und Bleizucker) und Alkohol. Das erste, Säuren und Alkohol haltende Destillat wird mit Kalkmilch geschüttelt, wobei der Alkohol im Wasser bleibt, die Säuren gebunden werden. Sodann wird der Essigäther klar abgegossen und rectificirt.	Freie Säuren, als Essig- säure oder Schwefelsäure. — Schweflige Säuren — Alko- hol.	Die freien Säuren gehen bei der Destil- lation über, namentlich Essigsäure. — Schweflige Säure entsteht bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol in höherer Temperatur. — Alkohol destillirt unzersetzt über.	Freie Säuren giebt schon das Lackmuspapier zu er- kennen. — Essigsäure bleibt auf Zusatz von Alkali beim Verdampfen des Aethers und wird durch Schwefelsäure an dem stechenden Geruch entdeckt. Schwefelsäure durch Chlorbaryum. — Schweflige Säure findet man nach Entfernung etwaiger Schwefelsäure, wenn man die Flüssigkeit mit Salpetersäure kocht und dann Chlorbaryum hinzufügt. Bei Gegenwart von schwefliger Säure wird diese dadurch in Schwefelsäure verwandelt, welche der Baryt fällt. — Alkohol ergiebt sich aus der Volums- abnahme bei Zusatz von Wasser.	Der Essigäther muss in der Hand vollständig und rasch verdunsten.
Aether sulphuricus. Aether. (Fälschlich Schwefeläther.)	Durch Destillation eines Gemisches von Schwefelsäure und Alkohol, wobei man sorgt, dass Alkohol regelmässig in kleinen Portionen nachläuft. — Man reinigt das erste Destillat mit Kalkmilch und rekti- ficirt.	Freie Schwefelsäure. — Schweflige Säure. — Alkohol.	Siehe den Essigäther.	S. den Essigäther.	

Name des Präparates.	Bereitungsweise.	Verunreinigungen.	Abstammung der Verunreinigung.	Ausmittlung der Verunreinigung.	Bemerkungen.
Amygdalin.	Aus der Kleie bitterer Mandeln wird durch Alkohol das Amygdalin ausgezogen, die Lösung zum Theil verdunstet und mit Aether das Amygdalin ausgefällt.				
Chininum sulphuricum. Schwefelsaures Chinin.	Aus der Königs-Chinarinde vorzugsweise bereitet. Man verfährt, wie bei den Alkaloiden überhaupt.	Cinchonin. Salicin. Mannit und Kohlenhydrate. — Selten sind anorganische Stoffe von ähnlichen physikalischen Eigenschaften gefunden. — Stearinsäure.	Cinchonin kann von der Bereitungsweise stammen, da es das Chinin in der Rinde begleitet; oft ist es auch absichtlich zugesetzt. — Salicin ist als Surrogat des Chinin vorgeschlagen und desshalb zur Verfälschung angewandt, wo man das Gewissen beruhigen wollte. — Die übrigen Stoffe sind sämmtlich bei absichtlichem Betrug zugegen.	Einen Cinchoningehalt erkennt man, wenn Chinin und Cinchonin als solche durch Soda gefällt werden, das erste sich in Aether vollständig löst, das zweite zurückbleibt. — Salicin wird durch Schwefelsäure roth gefärbt. — Mannit und Kohlenhydrate werden durch Schwefelsäure geschwärzt beim Erwärmen. — Anorganische Stoffe bleiben nach dem Verbrennen zurück. — Stearinsäure bleibt zurück, wenn man das Chinin in angesäuertem Wasser löst, und wird erkannt daran, dass sie in Aether und heissem Alkohol löslich ist, von verdünnten Säuren nicht angegriffen wird u. s. f.	Reines schwefelsaures Chinin löst sich in Kalkwasser, Cinchoninbaltiges nicht vollständig.
Cinchonin.	Bleibt in der Mutterlauge bei der Bereitung des schwefelsauren Chinin und wird daraus beim Abdampfen gewonnen.	S. Chinin.	S. Chinin.	S. Chinin.	
Ferrum oxydulatum lacticum. Milchsäures Eisenoxydul.	Früher wurde das Präparat durch Behandlung des metallischen Eisens mit freier Milchsäure gewonnen. Jetzt erhält man es am reinsten aus milchsaurem Ammoniak und Eisenchlorür; aus der Lösung beider Verbindungen scheidet sich das Eisenoxydulsalz in 24 Stunden ab.	Die Hauptverunreinigungen des Eisenchlorürs, namentlich Kupfer, und die der Milchsäure, Schwefelsäure.	Die Verunreinigungen sind in dem zur Bereitung angewandten Material.	Kupfer durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung. — Schwefelsäure durch Barytsolution.	
Hydrargyrum cyanatum. Cyanquecksilber.	Durch Wahlverwandtschaft aus schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Cyankalium. Aus der erhaltenen Lösung krystallisirt das Cyanquecksilber aus.	Schwefelsaures Kali.	Das schwefelsaure Kali bleibt, wenn nicht das Präparat durch Umkrystallisiren gereinigt wurde.	Schwefelsäure durch Chlorbaryum.	
Kali borussicum seu ferro - hydrocyanicum. Blutlaugensalz.	Fabrikmässig bereitet durch Glühen von stickstoffhaltigen organischen Stoffen mit Pottasche und Eisenfeile. Aus dem Rückstande zieht man mit Wasser das Salz aus und reinigt durch Umkrystallisiren.	Die Verunreinigungen sind Chloralkalimetalle, freies Cyankalium, schwefelsaures Kali. Ferrocyankupfer. Phosphate.	Die Verunreinigungen sind theils die der angewandten Potasche und des Eisens, theils die Aschenreste der organischen Stoffe, welche zur Darstellung verwendet wurden.	Chlormetalle werden entdeckt, wenn man die Salzlösung mit Salpetersäure ansäuert und mit Silberlösung versetzt. Der Niederschlag, welcher entsteht, enthält Chlor- und Cyansilber, letzteres wird durch Glühen zersetzt und liefert in Salpetersäure lösliches Silber, ersteres bleibt unzersetzt, giebt an schmelzender Pot-	Für pharmaceutische oder technische Zwecke ist ein absolut reines Salz nicht nothwendig.

Name des Präparates.	Bereitungsweise.	Verunreinigungen.	Abstammung der Verunreinigung.	Ausmittlung der Verunreinigung.	Bemerkungen.
Kali borussicum u. s. f.				asche das Chlor ab, welches durch Silberlösung auf Neue in dieser Lösung nachzuweisen ist. Phosphate zeigt ein Zusatz von schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak an. — Schwefelsäure durch Chlorbaryum. — Kupfer durch ein umgelegtes blankes Eisenblech, das sich mit einem rothen Beschlag überzieht. — Cyankalium verräth sich dadurch, dass die wässrige Lösung bald nach freier Blausäure riecht.	
Kalium cyanatum Liebigi. Liebig'sches Cyankalium.	Durch Glühen des Blutlaugensalzes mit Potasche. Wenn die Masse ruhig fliesst und das Eisen sich abgesetzt hat, so giesst man das Cyankalium klar auf eine kalte Stein- oder Eisenplatte ab. — Durch Umkrystallisiren aus der alkoholischen Lösung kann es gereinigt werden.	Cyansaures Kali. — Potasche. — Blutlaugensalz. — Chlormetalle, schwefelsaure Salze, mechanisch eingemengtes Eisen u. s. w.	War bei der Bereitung Potasche oder Blutlaugensalz im Ueberschuss, so ist die betreffende Substanz auch bei dem Cyankalium. Mechanische Verunreinigungen mit Eisen rühren vom schlechten Dekanthiren her. — Die übrigen Verunreinigungen sind die der Potasche. — Cyansaures Kali entsteht immer beim Schmelzen durch Oxidation von Cyankalium.	Wegen des beschränkten Gebrauchs bedarf es keiner Untersuchung. Potasche würde sich durch Aufbrausen der Lösung mit Säuren, Blutlaugensalz durch einen blauen Niederschlag mit Eisenoxydsalzen ergeben.	Ein gutes Liebig'sches Cyankalium soll rein weiss sein.
Morphium.	Man versetzt die ungesäuerte wässrige Lösung des Opium mit Kochsalz (zur Abscheidung des Narkotin), fällt mit Ammoniak das Alkaloid, und zieht aus dem unreinen Niederschlage mit starkem Alkohol dasselbe rein aus.	Narkotin.	Narkotin haftet hartnäckig am Morphinum bei der Bereitung.	Narkotin löst sich in Aether leicht, Morphinum fast gar nicht, und kann daher ersteres damit gefunden werden.	
Ol. Amygdalarum und Ol. Olivarum.	Durch Auspressen.	Mohnöl oder andere billigere Oele, welche zu den trocknenden gehören.		Man leitet salpetrige Säure in eine Probe ein, das Oel muss in Folge der gebildeten Elaidinsäure (aus der Oleinsäure), so erstarren, dass es nicht oder unvollständig fließt. Bleibt es noch merklich flüssig, so sind geringe Olin-haltige Oele beigemischt.	
Salicin.	Man gewinnt es aus den sogenannten Salices purpureae, in denen es dem Gerbstoff gegenüber vorwaltet. Der wässrige Auszug wird mit Bleizucker gefällt, aus der Lösung das übrige Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und die Lösung zum Syrup eingedampft. Aus dem Rückstand zieht Alkohol das Salicin aus, welches beim Verdunsten der Lösung krystallisirt.	Stearinsäure und ähnliche Stoffe.	Stearinsäure und andere Stoffe sind trügerische Beimischungen.	Reines Salicin muss durch Schwefelsäure gleichmässig roth gefärbt werden.	

Name des Präparates.	Bereitungsweise.	Verunreinigungen.	Abstammung der Verunreinigung.	Ausmittlung der Verunreinigung.	Bemerkungen.
Santonin.	Wurmsamen wird mit Kalkhydrat und Brantwein ausgekocht, der Alkohol abdestillirt und aus dem Rückstand durch Essigsäure der Kalk übersättigt, wodurch das Santonin ausgefällt wird.	Anhängendes Harz.		Reines Santonin löst sich in Alkalien leicht und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Ebenso löst kalte concentrirte Schwefelsäure dasselbe auf und lässt es bei Wasserzusatz unzersetzt fallen.	Am Licht wird das Santonin leicht gelb, ohne dass diese Veränderung seiner Wirksamkeit schadete. Durch Auflösen in Alkalien und Ausscheidung mit Essigsäure wird es wieder weiss.
Strychnin.	Aus fein geraspelten Krähnaugen wird mit Schwefelsäure haltendem Wasser auf Zusatz von Alkohol das Strychnin ausgezogen, die Lösung durch Abdestilliren des Alkohol eingeengt, mit Magnesia das Strychnin gefällt und aus dem trocknen Niederschlage durch Alkohol ausgezogen und gereinigt.	Brucin.	Brucin ist das begleitende Alkaloid.	Reines Strychnin wird durch chromsaures Kali und Schwefelsäure violett gefärbt. Seine Auflösung muss durch Alkalien krystallinisch gefällt werden. Beim Verbrennen darf kein Rückstand bleiben. — Brucin erkennt man daran, dass Salpetersäure beim Erwärmen eine rothe Färbung ertheilt.	
Tartarus depuratus (Kali bitartaricum), Weinstein.	Durch Umkrystallisiren des rohen Weinstein, der sich in den Weinfässern ablagert.	Metalle (Kupfer, Eisen). Kalk. Chlorkalium, Schwefelsaures Kali.	Die Metalle sind zufällige Verunreinigungen, die übrigen stammen aus dem Wein, sie sind im rohen Weinstein enthalten.	Metalle durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium. — Kalk wird am besten gefunden, wenn man den Weinstein mit Salpeter verpufft und den weissen Rückstand mit Wasser auszieht, wobei der Kalk an Kohlensäure gebunden zurückbleibt. — Schwefelsäure durch Baryt. — Chlor durch Silber.	Guter, gereinigter Weinstein enthält stets noch Spuren von den angegebenen Verunreinigungen. Weinsteinsaurer Kalk darf nicht über 2 ⁰ / ₀ betragen.
Tartarus emeticus (Tart. stibiatus). Brechweinstein.	Weinstein, Antimonoxyd und Wasser werden mit einander digerirt unter häufigem Anrühren. Sodann kocht man die breiige Masse aus und lässt den Brechweinstein auskrystallisiren. Er muss durch Umkrystallisiren gereinigt werden.	Weinstein. — Kalk. Schwefelsäure. — Chlorkalium. — Eisen. — Arsen. —	Weinstein ist oft im Ueberschuss angewendet und bleibt alsdann frei beim Präparat. — Kalk, Schwefelsäure, Chlorkalium und Eisen sind Verunreinigungen des Weinstein. — Arsen rührt von unreinem Antimonoxyd.	Bei Gegenwart von Weinstein löst sich der Brechweinstein nicht vollständig in 15 Th. kaltem und 3 Th. heissem Wasser. Ist viel vorhanden, so zeigt er stark saure Reaktion in der Lösung. Kalk u. s. f. werden wie beim Weinstein nachgewiesen. — Eisen durch Ferrocyankalium. — Arsen muss sehr sorgfältig aufgesucht werden, wie es im Theil I. bei den Antimonpräparaten angegeben ist. Erhebliche Mengen verrathen sich durch Knoblauchgeruch beim Verkohlen des Präparats.	

lung der

durcelch
vornach
- Schatz
n Zusvefe
insäulegte
derschschl
lass
echt.
erker
Ammon
en sch wi
lutla
kyds

inlösli
er Kal
fällt.

bt sc
re bl
ethers
n Gegel
- So
er Sc
etersär
genwa
chwef
kohol
z von

r.

Wormsamen wird mit kaltem Wasser
und Branntwein ausgekocht, der Al-
kohol abdestillirt und aus dem Rück-
stand durch Rectification der Kalk-
lauge abdestillirt, wodurch das Eucalyptus-
öl ausgefällt wird.

Aus dem geraperten Kalkstein
wird mit Schwefelsäure halbes
Wasser auf Zusatz von Alkohol das
Stychnin ausgezogen, die Lösung
durch Abdampfen des Alkohols
eingedunstet, mit Magnesia das Stychnin
niederschlägt und aus dem trocknen
Niederschlag durch Alkohol aus-
gezogen und gereinigt.

Durch Umkrystallisiren des rohen
Weinstein, der sich in dem Wein-
stein ablagert.

Weinstein, Antimonoxyd und
Wasser werden mit einander digerirt
unter häufigem Anrühren. Boden-
rucht man die flüchtige Masse aus
und lässt den Brechweinstein aus-
krystallisiren. Er muss durch Um-
krystallisiren gereinigt werden.

des Präparates.

Antimon

Stychnin

Tartarus Emeticus
(Weinstein)
Weinstein

Tartarus Stibiacus
(Weinstein)
Brechweinstein

Michaelis, A.

Repetitorium und Examinatorium der Chemie

Bd.: 2

Tübingen 1850

Chem. 232 h-1/2

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073415-1